

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON KOMPLEXVER-
BINDUNGEN DER NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN DES
QUECKSILBERS IN FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

von
Georg Beck
aus
Erlangen

1977 #292



Digitized by the Internet Archive
in 2026

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON KOMPLEXVER-
BINDUNGEN DER NIEDRIGEN OXIDATIONSSTUFEN DES
QUECKSILBERS IN FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Georg Beck

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1977

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte: Professor Dr. K. Brodersen

Zweitberichterstatte: Professor Dr. K. Geibel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1974
bis Mai 1977 am Institut für Anorganische Chemie I der
Friedrich- Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Brodersen,
möchte ich meinen Dank für seine freundliche Unterstützung
und seine Hilfsbereitschaft aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	<u>PROBLEMSTELLUNG</u>	1
2	<u>LITERATUROBERBLICK</u>	2
2.1	Niedrige Oxidationsstufen des Quecksilbers	2
2.2	Komplexverbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 ..	6
3	<u>DAS DISSOZIATIONSGLEICHGEWICHT ZWISCHEN DEN OXIDATIONS- STUFEN 0, +1 UND +2 DES QUECKSILBERS</u>	10
3.1	Stabilität von Hg(I)-Verbindungen	12
3.2	Dissoziationsgleichgewicht der niedrigen Oxidationsstufen ..	14
4	<u>LÖSUNGSMITTEL FÜR DAS Hg_2^{2+} - ION</u>	16
4.1	Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel	18
4.2	Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel für niederwertige Quecksilberverbindungen	19
5	<u>UMSETZUNG VON TRIQUECKSILBER(2/3)-DIHEXAFLUOROARSENAT(V) UND TRIQUECKSILBER(2/3)-DIHEXAFLUOROPHOSPHAT(V) MIT LIGANDEN VERSCHIEDENER ART</u>	20
5.1	Stickstoffhaltige Verbindungen als Liganden	20
5.2	Aromatische Kohlenwasserstoffe als Liganden	21
6	<u>UMSETZUNG VON QUECKSILBERVERBINDUNGEN DER OXIDATIONSSTUFE +1</u>	23
6.1	Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Liganden	23
6.1.1	Benzol als Ligand	23
6.1.2	Naphthalin als Ligand	25
6.1.3	Acenaphthen als Ligand	26
6.1.4	Fluoren als Ligand	26
6.1.5	Diphenylmethan als Ligand	27

6.1.6	Ergebnisse der Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen	28
6.2	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Liganden	29
6.2.1	Benzol als Ligand	29
6.2.2	Naphthalin als Ligand	30
6.2.3	Ergebnisse der Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen	31
6.3	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit stickstoffhaltigen Verbindungen als Liganden	32
6.3.1	Aromatische Amine als Liganden	32
6.3.2	Carbazol als Ligand	33
6.3.3	Pyrazin als Ligand	34
6.3.4	Acridin als Ligand	35
6.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit stickstoffhaltigen Liganden	36
6.4	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit sauerstoffhaltigen Verbindungen als Liganden	37
6.4.1	Diphenylether als Ligand	37
6.4.2	Dibenzofuran als Ligand	38
6.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit sauerstoffhaltigen Liganden	39
6.5	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit schwefelhaltigen Verbindungen als Liganden	41
6.5.1	Diphenylthioether als Ligand	41
6.5.2	Dibenzylthioether als Ligand	42
6.5.3	1,5-Diphenyl-3-Thiapentan als Ligand	43
6.5.4	Dibenzothiophen als Ligand	44

6.5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen mit schwefelhaltigen Liganden	45
7	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	47
7.1	Beschreibung der Versuchsanordnung	47
7.2	Bereitung der Ausgangsmaterialien	48
7.2.1	Vorbehandlung des Lösungsmittels	48
7.2.2	Darstellung von Diquecksilber(I)-difluorid	48
7.2.3	Darstellung von Arsenpentafluorid	49
7.2.4	Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)	50
7.2.5	Darstellung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) ...	52
7.2.6	Darstellung von Triquecksilber(2/3)-dihexafluoroarsenat(V) .	53
7.2.7	Darstellung von Triquecksilber(2/3)-dihexafluorophosphat(V) .	53
7.2.8	Behandlung der Liganden	54
7.3	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Benzol	55
7.3.1	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Naphthalin	56
7.3.2	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Acenaphthen	58
7.3.3	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylmethan	59
7.3.4	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Fluoren	60
7.4	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit Benzol	61
7.4.1	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit Naphthalin	62
7.5	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Carbazol	64
7.5.1	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Pyrazin	65

7.5.2	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Acridin	66
7.6	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylether	67
7.6.1	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzofuran	68
7.7	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylthioether	70
7.7.1	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzylthioether	71
7.7.2	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit 1,5-Diphenyl-3-Thiapentan	72
7.7.3	Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzothiophen	74
7.8	Analysenmethoden	75
7.9	Meßverfahren	76
8	<u>SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	80
8.1	IR-Spektren	80
8.1.1	Das Hexafluoroarsenat(V)- und das Hexafluorophosphat(V)-Ion ..	81
8.1.2	IR-Spektren der Diquecksilber(I)-Aromatenkomplexe	82
8.1.3	IR-Spektren der stickstoffhaltigen Diquecksilber(I)- Liganden-Komplexe	84
8.1.4	IR-Spektren der sauerstoffhaltigen Diquecksilber(I)- Liganden-Komplexe	84
8.1.5	IR-Spektren der schwefelhaltigen Diquecksilber(I)- Liganden-Komplexe	85
8.2	Laser-Raman-Spektren	86
8.3	^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Spektren	89
9	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	95
	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	98

Nachdem vor wenigen Jahren erstmals die Existenz von Oxidationsstufen des Quecksilbers, die kleiner als +1 sind, nachgewiesen worden war (1), sollten einige Untersuchungen über ihre Eignung zur Darstellung komplexer Verbindungen angestellt werden.

Neuere Ergebnisse aus der Chemie des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1, die über den Einfluß der pK-Werte von Liganden auf die Stabilität von Diquecksilber(I)-Stickstoffverbindungen berichten, sowie Hinweise auf den großen Einfluß der Lösungsmittel, ließen diese Versuche aussichtsreich erscheinen (2, 3).

Als Liganden kamen Aromaten sowie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthaltende Systeme in Frage, die mit dem Diquecksilber(I)-Kation stabile Verbindungen bilden oder wegen zu geringer Donizität keine Disproportionierung hervorriefen.

Interessant erschienen auch weiterführende Untersuchungen zum Problem der Bindung in den Diquecksilber(I)-Aromatenkomplexen. Bislang konnte noch keine eindeutige Aussage darüber gemacht werden (4). Die Auswirkungen des Einflusses der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in den Liganden auf die Adduktbildung sollte geprüft werden. Die Frage, wann das Quecksilber eine Bindung an das aromatische System eingeht und wann eine Bindung an das Heteroatom erfolgt, sollte mit Hilfe spektroskopischer Methoden einer Lösung näher gebracht werden.

2 LITERATUROBERBLICK

2.1 Niedrige Oxidationsstufen des Quecksilbers

Neben der umfangreichen Chemie des Quecksilbers der Oxidationsstufe +2 und den ebenfalls seit langem bekannten Diquecksilber(I)-Verbindungen, denen ein Hg_2^{2+} -Kation zugrunde liegt, wurde neuerdings über kettenförmige Kationen des Quecksilbers mit formalen Ladungen, die kleiner als +1 sind, berichtet (1).

Dargestellt wurden diese Verbindungen vermutlich erstmals von Meyer und Schramm (5). Sie beobachteten, daß sich elementares Quecksilber langsam in Fluorschwefelsäure unter Gelbfärbung löst. Die gelbe Farbe schrieben sie einem Hg_2^{2+} -Kation zu, wenngleich alle anderen bekannten Diquecksilber(I)-Lösungen farblos sind. Eine solche Lösung wurde von Gillespie (1) in späterer Zeit untersucht. Raman-spektroskopische Messungen wiesen eine stark polarisierte Bande bei 113 cm^{-1} auf, die die Anwesenheit eines Hg_3^{2+} -Kations anzuzeigen scheint.

Polarographische Studien an einem ternären eutektischen Gemisch von Aluminiumtrichlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid mit Quecksilber veranlaßten Gut (6) zu der Annahme, daß das Quecksilber in kleineren Oxidationsstufen als +1 vorkommen müßte. Die ersten Berichte, die von der Darstellung einer definierten Quecksilberverbindung, die ein Hg_3^{2+} -Kation enthält, näheres brachten, kamen 1970 und 1971 von Torsi und Mitarbeitern (7,8).

Ihnen gelang es, aus einer Schmelze von AlCl_3 , Hg_2Cl_2 und Hg eine Substanz der Zusammensetzung $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ zu isolieren.

Die Kristallstruktur dieser Verbindung klärten Ellison, Levy und Fung (9) 1972 auf. Pro Einheitszelle liegen vier Formeleinheiten vor. Die Moleküle sind aus einer fast linearen Hg-Hg-Hg-Dreierkette aufgebaut, die endständig von je einem über Chlor verbrückten AlCl_4 -Tetraeder koordiniert wird.

Der Hg-Hg-Hg-Bindungswinkel beträgt $174,4^\circ$, die Hg-Hg-Cl-Winkel 173 bzw. 177° . Wie in einigen Diquecksilber(I)-Verbindungen (10) weichen die Bindungswinkel von den für eine sp -Hybridisierung erwarteten 180° ab (11). Die Abstände zwischen den drei Quecksilberatomen betragen $255,1$ und $256,2$ pm. Sie liegen somit etwas über der durchschnittlichen Bindungslänge, wie sie in Hg_2^{2+} -Verbindungen vorkommt.

Im gleichen Zeitraum erschienen mehrere Veröffentlichungen von Gillespie und Mitarbeitern (1, 12, 14), in denen die Darstellung niederwertiger Quecksilberverbindungen in flüssigem Schwefeldioxid beschrieben wird. Sie setzten elementares Quecksilber mit Arsenpentafluorid oder Antimonpentafluorid in flüssigem SO_2 um und erhielten je nach Stöchiometrie des Ansatzes Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$, $\text{Hg}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$, $\text{Hg}_3(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ und $\text{Hg}_{2,91}\text{SbF}_6$.

Eine Untersuchung der Struktur des $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ führten Gillespie und Mitarbeiter durch (1, 12). Die Kristalle sind monoklin. Es liegen lineare Ketten von drei Quecksilberatomen vor, die an den Enden mit je einem, über Fluorbrücken verknüpften, leicht verzerrten AsF_6 -Oktaeder koordiniert sind. Die Abstände zwischen den beiden Quecksilberatomen betragen jeweils 255,2 pm. Diese Werte liegen in guter Obereinstimmung mit den für das $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ ermittelten Angaben (9). Der Hg-Hg-F-Winkel ist auf beiden Seiten der Kette gleich und beträgt 170° .

Die Struktur des $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ weist das Vorliegen einer Kette von vier aneinandergereihten Quecksilberatomen auf. Die Kristalle sind ebenfalls monoklin. Die Hg_4^{2+} -Kette ist nahezu linear. Der Hg-Hg-Hg-Bindungswinkel beträgt 176° und es liegt eine trans-Konfiguration vor. Der Abstand der endständigen Quecksilberatome beträgt 257 pm, der der beiden in der Mitte liegenden ist größer und beträgt 270 pm.

Die Verbindungen $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ und $\text{Hg}_{2,91}\text{AsF}_6$ besitzen eine ungewöhnliche Stöchiometrie. Eine kristallographische Studie von Gillespie und Mitarbeitern (14) am $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ konnte den Bau dieser Verbindung aufklären. Sie besteht aus einem tetragonalen Gitter von dicht gepackten AsF_6 -Oktaedern. In diesem Gitter befinden sich in zwei Richtungen verlaufende, aufeinander senkrecht stehende, nicht unterbrochene Hohlräume, in denen lineare unendliche Quecksilberketten verlaufen. Die Hg-Hg-Abstände sind mit 264 pm alle gleich lang. Dies hat zur Folge, daß die Gitterkonstante $a = 754$ pm nicht mit den Quecksilberabständen ($\text{Hg-Hg} = 792$ pm) übereinstimmt.

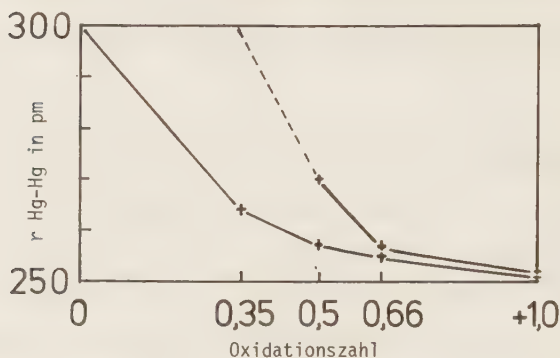
Auf diese Weise kommt die Zusammensetzung $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ zustande. Jedem Quecksilber kommt eine mittlere Ladung von +0,35 zu.

Ein ähnlicher Aufbau scheint im $\text{Hg}_{2,91}\text{SbF}_6$ vorzuliegen (15). Der zu erwartende elektrische Anisotropie-Effekt, der durch die in zwei ausgezeichneten Richtungen verlaufenden Quecksilberketten hervorgerufen werden sollte, konnte an dieser Verbindung nachgewiesen werden (16). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Bindungslängen zwischen den Quecksilberatomen mit fallender mittlerer Oxidationsstufe größer werden.

Die Hg-Hg-Abstände in den Diquecksilber(I)-Verbindungen liegen alle im Bereich um 252 pm (17 - 24). Bei der Oxidationsstufe +2/3 wurden Abstände von 255,1 und 256,2 im $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ gefunden (9), im $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ 255,2 pm (12). Das $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)$ weist verschiedene Bindungslängen auf. Der Wert für die äußeren Quecksilberatome ist 257 pm, der für die mittleren ist 270 pm (13).

Für das $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ wurde ein Quecksilberabstand von 264 pm ermittelt (14). Im kristallinen Quecksilber (25) ist ein Quecksilber von sechs näher und sechs weiter entfernten Nachbaratomen umgeben. Die Abstände sind 300 pm und 346 pm. In Amalgamen NaHg und Na_3Hg (26) oder KHg und KHg_3 (27), in denen dem Quecksilber eine negative Oxidationszahl zukommt, wurden Hg-Hg-Abstände von 290 bis 320 pm gefunden. Hier wie auch im kristallinen Quecksilber liegen keine Kettenanordnungen vor (28).

Abstände des Hg in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe :



Eine Erklärung für dieses Verhalten kann darin gesehen werden, daß mit der kleiner werdenden Oxidationsstufe des Quecksilbers die Populationen antibindender Anteile in den Molekülorbitalen zunehmen. Das führt zu einer Schwächung der Bindung und einer damit verbundenen Zunahme der Bindungslänge.

2.2. Komplexverbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1

Bis vor wenigen Jahren war die Zahl der Quecksilberverbindungen, in denen die Oxidationsstufe +1 vorliegt, verhältnismäßig klein geblieben. Abgesehen von den Halogeniden und einigen weiteren Salzen starker Säuren, in denen das Diquecksilber(I)-Ion an Sauerstoff koordiniert ist, gelang es erstmals 1958, eine Diquecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung darzustellen (29).

In der Folgezeit wurde über eine größere Anzahl Stickstoff-koordinierter Quecksilber(I)-Verbindungen berichtet (10, 22, 23, 30-34), die drei- oder vierbindigen Stickstoff enthielten. Einige davon wurden röntgenographisch untersucht (10, 22, 33). Weitere Verbindungen, die Elemente der Gruppe VA enthalten, wurden von Dean (35) dargestellt. In einigen Fällen dürfte es sich dabei jedoch nicht um eine Bindung des Quecksilbers an das VA-Element handeln. Sehr viel wahrscheinlicher ist, daß hier eine Bindung des Quecksilbers an das π -System der darin enthaltenen Aromaten vorliegt. Lediglich bei den Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{PF}_3)(\text{AsF}_6)_2$ (35) und $\text{Hg}_2(\text{As}(\text{CF}_3)_3)(\text{AsF}_6)_2$ (36) kann dies mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Von den Elementen der Gruppe VIA konnten mittlerweile neben den länger bekannten Sauerstoff-koordinierten Quecksilber(I)-Verbindungen (37, 38) auch stabile Produkte mit Schwefel (24, 39) und Selen (40) als Donatoren enthaltenden Liganden erhalten werden.

Ober reine Organometallverbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 existierten früher nur wenige spärliche Nachrichten (41- 45).

Von Gulewitsch (41) wurde vermutlich das erste Mal eine reine Quecksilber(I)-Aromatenverbindung durch eine reduzierende Friedel-Crafts-Synthese dargestellt. C.A. Kraus (42) unternahm Elektrolyseversuche von Alkylquecksilberhalogeniden in flüssigem Ammoniak und fand an der Kathode sich abscheidendes, metallähnliches Material der Zusammensetzung RHg (R = Methyl, Äthyl u.ä.) Über Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{HgR})_n$ mit R = butyl, n-pentyl, iso-pentyl, p-tolyl etc. berichteten in Anlehnung an die Versuche von Kraus Billinge und Gowenlock (43) sowie Casanova und Rogers (44)•

Die Produkte wurden ebenfalls bei der Reduktion von Organoquecksilberverbindungen an der Quecksilberkathode erhalten. Über eine andere Verbindung, das $\text{Hg}_2(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ wird von Huttner und Knappe (45) berichtet. Sie entsteht beim Zusammengeben einer schwach salpetersauren Lösung von Diquecksilber(I)-dinitrat mit einer Lösung von Kaliumtricyanomethan als weißer Feststoff.

Einen anderen Weg zur Darstellung einer Komplexverbindung des Quecksilber(I) beschritten Turner und Amma (46). Sie stellten Diquecksilber(I)-ditetrachloroaluminat in einer Schmelze von Hg_2Cl_2 und AlCl_3 dar und setzten diese mit Benzol um. Das Produkt $\text{Hg}_2(\text{AlCl}_4)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ wurde röntgenographisch untersucht, doch konnte keine eindeutige Lage des Benzols zum Quecksilber ermittelt werden. Von drei Modellvorstellungen ausgehend, gaben sie als wahrscheinlichste die an, die der Struktur des $(\text{C}_6\text{H}_6\text{PdAl}_2\text{Cl}_7)_2$ entsprechen würde (47). Dabei liegt das dimere Metallkation mit der Verbindungsachse parallel zwischen zwei in der Ebene leicht gegeneinander verschobenen Benzolringen.

Als weitere Lage diskutierten sie eine Form, bei der die Hg-Hg-Achse senkrecht zu den Ringebenen steht. Das Quecksilber ist dabei nur an eine C = C-Doppelbindung jedes Benzolringes koordiniert. Senkrecht zur Hg-Hg-Achse liegt eine zweizählige Achse. Die Hg_2^{2+} -Teilchen könnten über AlCl_4 -Tetraeder verknüpft sein ($\text{Hg}_2\text{-Cl-AlCl}_2\text{-Cl-Hg}_2$ -) oder ähnlich wie das Hg_2Cl_2 (48) endständig von chlorverbrückten AlCl_4 koordiniert sein. Eine Bindung des Quecksilbers an eine C = C-Doppelbindung wäre vergleichbar mit Verbindungen

des Kupfer(I) im $C_6H_6 \cdot CuAlCl_4$ (49) und des Silber(I) im $C_{14}H_{10} \cdot (AgClO_4)_4 \cdot H_2O$ (50), von denen röntgenographische Strukturuntersuchungen vorliegen.

Die dritte Form sieht wieder eine senkrechte Anordnung des Quecksilber(I)-Kations zu den Ringebenen des Benzols vor. Hier wie auch in Modell 1 würden "staggered" Ringkonformationen möglich sein. Aufgrund von Überlegungen über die Orbitalsymmetrie gestehen sie dem Auftreten dieser Form nur eine geringe Wahrscheinlichkeit zu. Das niedrigste leere $6s \sigma_u$ Molekülorbital des Hg_2^{2+} läßt sich nicht korrekt mit dem nächsten gefüllten e_1 -Molekülorbital des Benzols unter C_{6v} -oder D_{6h} -Symmetrie kombinieren.

Die bislang vorgestellten Verbindungen gehören drei verschiedenen Typen an :

1. Die durch Reduktion an der Quecksilberkathode erhaltenen Verbindungen entsprächen einer kovalenten Diquecksilber(I)-Kohlenstoff- σ -Bindung. Ihre Existenz muß jedoch stark in Zweifel gezogen werden.
2. Das Diquecksilber(I)-bis(tricyanmethyloid) dürfte mehr einer salzartigen Verbindung zuzurechnen sein.
3. Der dritte Typ ist der π -gebundene Aromatenkomplex.
Dean und Mitarbeiter stellten ihn wie folgt dar (4, 51) :
Sie gaben zu Lösungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat, die sie nach der Methode von Gillespie (13) bereiteten, eine Lösung eines Aromaten in flüssigem Schwefeldioxid zu. Die meist

sofort ausfallenden Komplexe besaßen mit einer Ausnahme die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$: Ligand gleich 1:1. 9,10-Benzophenanthren bildete Hg_2^{2+} : Ligand-Verhältnisse von 2:1 und 1:3.

Von den Verbindungen wurden Ramanspektren angefertigt (4, 12, 51, 52). Dabei zeigte sich in allen Fällen im Vergleich zum reinen $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ eine Verschiebung der der Hg-Hg- Valenzschwingung zuzuordnenden Bande nach niedrigeren Wellenzahlen.

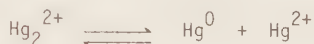
Einige Komplexe, vornehmlich verschiedentlich methylsubstituierte Benzole, waren in flüssigem SO_2 löslich und konnten auch ^{13}C -kernresonanzspektroskopisch untersucht werden (4, 35, 51).

Ihre Untersuchungsergebnisse interpretierten die Autoren (35, 51) dahingehend, daß sie dem Modell, bei dem das Quecksilber an eine lokalisierte $\text{C} = \text{C}$ - Bindung des aromatischen Systems gebunden ist, den Vorzug gaben. Da dennoch bisher noch keine Klarheit über die Konstitution der Aromatenkomplexe existiert, sollten weitere Verbindungen dieses Types untersucht und dargestellt werden.

3 DAS DISSOZIATIONSGLEICHGEWICHT ZWISCHEN DEN OXIDATIONSSTUFEN 0, +1 UND +2 DES QUECKSILBERS

Die Zahl der Diquecksilber(I)-Verbindungen erfährt eine Beschränkung durch die besonderen Eigenschaften der Bindung im Hg_2^{2+} -Kation. Durch magnetische und Raman -spektroskopische Messungen sowie Röntgenstrukturuntersuchungen (53) konnte zweifelsfrei bewiesen werden, daß das Quecksilber als diamagnetisches Hg_2^{2+} vorliegt mit einem Metall-Metallabstand von rund 250 pm.

Die Oxidationsstufen 0, +1 und +2 des Quecksilbers stehen untereinander in einem Gleichgewicht

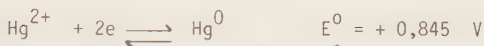
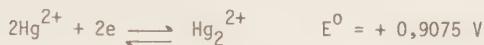


Die Gleichgewichtskonstante K dieser Disproportionierungsreaktion

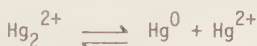
$$K = \text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$$

beträgt $6,0 \cdot 10^{-3}$ (54).

Die Standardpotentiale der einzelnen Reaktionen betragen (55)



Daraus ergibt sich für das Disproportionierungsgleichgewicht



ein E^0 von $-0,115 \text{ V}$.

Eine Disproportionierungsreaktion ist also dann zu erwarten, wenn durch einen Liganden die Aktivität des Hg^{2+} mehr als die des Hg_2^{2+} vermindert wird und dadurch eine dauernde Verschiebung des Gleichgewichts hervorgerufen wird.

Durch potentiometrische und spektrometrische Messungen konnten die Bildungskonstanten von Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Komplexen bestimmt werden (56). Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die obige Annahme.

3.1 Stabilität von Hg(I)-Verbindungen

Außer der Beeinflussung der Aktivitäten spielen jedoch sicherlich andere Effekte eine ebenso große Rolle. Die Bildungskonstanten der wenig dissoziierten Quecksilber(II)-Halogenverbindungen (Chlorid, Jodid und Bromid) sind im Vergleich zu den entsprechenden Diquecksilber(I)-Verbindungen wesentlich größer, und bei der Zugabe dieser Halogenidionen zu einer Diquecksilber(I)-Ionen enthaltenden Lösung sollte man Disproportionierung erwarten. Es entstehen jedoch die ziemlich stabilen Diquecksilber(I)-Halogenide, die sich offensichtlich durch ihre extreme Schwerlöslichkeit dem Disproportionierungsgleichgewicht entziehen.

In wäßriger Lösung ist das Diquecksilber(I)-Ion nur in Gegenwart wenig polarisierbarer Anionen, wie Nitrat und Perchlorat, beständig. Stärker polarisierbare Anionen oder Liganden reagieren bevorzugt mit dem stärker polarisierend wirkenden Quecksilber(II) und rufen dadurch Disproportionierung des Hg_2^{2+} hervor.

Nach der Pearson'schen Säure-Basentheorie (57) sollte in der Reihe Diquecksilber(I)-fluorid, -chlorid, -bromid und -jodid eine Zunahme der kovalenten Bindungsstärke und somit ein Unterschied in der Länge der Hg-Hg-Bindung festzustellen sein. Diese Annahme wurde von Yamane und Davidson (58) unterstützt. Frühere Messungen der Hg-Hg-Abstände (29, 54, 59) ergaben tatsächlich beträchtliche Unterschiede, doch eine Überprüfung in neuerer Zeit (60) erbrachte, daß die Abstände der Halogenide innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß sind. Die früheren Angaben beruhten zum Teil auf der Auswertung spektrometrischer Messungen. Eine Übereinstimmung des Anwachsens der Bindungslänge bei fallender Elektronegativität der Liganden wurde in Zusammenhang mit einer Verschiebung der Wellenzahlen der Hg-Hg-Streckschwingung nach

kleineren Wellenzahlen gebracht (61). Mit der größer werdenden Masse der Halogenide koppelt aber auch die Hg-Hg-Streckschwingung stärker mit der Hg-X- (X = Halogen) Schwingung. Deshalb kann die Frequenz der Hg-Hg-Schwingung auch nicht ohne weiteres in Zusammenhang mit der Bindungslänge gebracht werden (62).

Die größten Quecksilber-Quecksilber-Abstände wurden bei Verbindungen mit großen Liganden gefunden, bei denen aus sterischen Gründen oder Struktureigenheiten der Kristalle (Packungseffekte) eine Schwächung der Metall-Metallbindung eintrat (63).

In der folgenden Tabelle sind die Hg-Hg-Abstände einiger Diquecksilber(I)-Verbindungen in pm aufgeführt:

Hg_2F_2	$250,7 \pm 0,1$	(17)
Hg_2Cl_2	$252,6 \pm 0,6$	(17)
Hg_2Br_2	$249,0 \pm 1,0$	(17)
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$254,0 \pm 0,1$	(18)
Hg_2SO_4	$250,0 \pm 0,3$	(19)
Hg_2SeO_4	$251,0 \pm 1,0$	(19)
$\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$249,5 \pm 0,3$	(20)
$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$	$253,5 \pm 0,4$	(21)
$(\text{Hg}_2(1.4\text{-Diazin}))_2(\text{ClO}_4)_2$	$249,9 \pm 0,1$	(22)
$(\text{Hg}_2(o\text{-Phenanthrolin}))(\text{NO}_3)_2$	$251,6 \pm 0,7$	(23)
$(\text{Hg}_2(1,3\text{-Dithian}))(\text{NO}_3)_2$	$253,1 \pm 0,8$	(24)

Längere Hg-Hg-Abstände wurden nicht gefunden und es scheint, daß eine damit verbundene größere Schwächung der Metall-Metallbindung zu einer Disproportionierung führt.

3.2 Dissoziationsgleichgewicht der niedrigen Oxidationsstufen

Über die Gleichgewichte der niedrigen Oxidationsstufen und die Eigenschaften der Metall-Metallbindung in mehrgliedrigen Quecksilberkationen ist noch wenig bekannt. Torsi und Mamantov (7,8) bestimmten durch polarographische Messungen die Standardpotentiale für die Reduktion von Hg_2^{2+} in einer $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze bei 448 K. Als Bezugsselektrode diente eine Al^{3+}/Al -Referenz.

Elder (23) ermittelte die Standardpotentiale für die in der unten angeführten Tabelle 1 angegebenen Redoxschritte bei verschiedenen Temperaturen und leitete die Gleichgewichtskonstanten ab (Tab. 2). Aus den Werten läßt sich ersehen, daß das Hg_3^{2+} -Kation bei tieferen Temperaturen stabiler wird. Ebenso wirkt eine Erhöhung des AlCl_3 -Anteils in der Schmelze.

Tabelle 1:

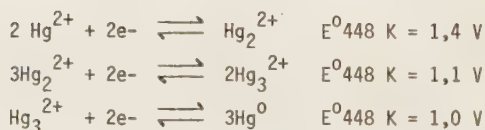
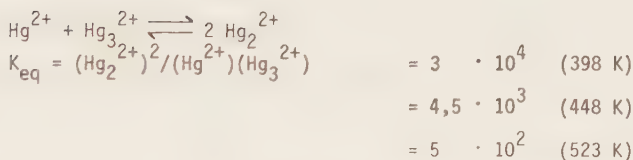
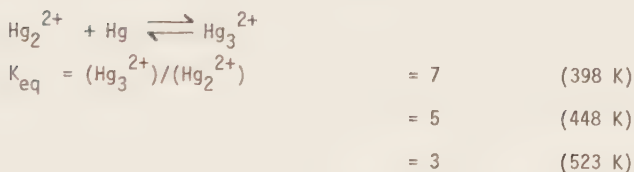
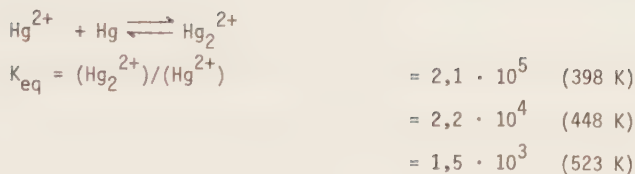
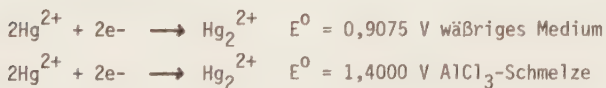


Tabelle 2:



Von keinem der bislang dargestellten niederwertigen Quecksilberhexafluoroarsenate oder -antimonate wurden bislang die Standardpotentiale und Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Die Potentiale, die in der AlCl_3 -Schmelze gemessen wurden, können wegen der andersartigen Solvation zu keinem Vergleich mit Werten in wäßrigen Medien herangezogen werden, wie die folgenden Ergebnisse zeigen:



Bislang fanden für Reaktionen des Quecksilber(I)-Ions im wesentlichen saure wäßrige Lösungen der entsprechenden Salze Verwendung. Dies brachte mit sich, daß eine erhebliche Anzahl von Substanzen, insbesondere viele organische Stoffe, nicht zu Umsetzungen herangezogen werden konnten. Erst der Übergang von wäßrigen zu wasserähnlichen Lösungsmitteln eröffnete einen neuen, breiten Bereich für weitere Reaktionen.

Die Vielzahl der von Hacke (3) dargestellten Diquecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen wurde teilweise erst durch den Übergang vom Lösungsmittel Wasser zu Methanol oder Methanol-Wassergemischen ermöglicht.

Menne (2) fand bei seinen Untersuchungen am System Diquecksilber(I)-Stickstoff, daß ein offenbar entscheidender Einfluß auf die Bildung stabiler Diquecksilber(I)-Stickstoffverbindungen mit basischen und sauren Liganden von deren pK-Werten ausgeht.

Für saure Liganden liegt die pK-Wertgrenze etwa bei 4,5, für basische zwischen 5 und 6.

Für Säure-Basen-Gleichgewichte lassen sich zwei Typen von Gleichungen schreiben:



Beim Übergang vom Lösungsmittel Wasser zu organischen Medien wie Alkoholen, Glykolen oder Glykoläthern steigen die pK-Werte für Säuren nach Gleichung I, für die nach Gleichung II ist eine teilweise durch die erhöhte Basizität des Lösungsmittels (65, 66, 67) bedingte Absenkung der pK-Werte zu erwarten.

Die Effekte der erschwerten Dissoziation oder Ionenbildung im weniger polaren Medium und damit eine Erhöhung der pK-Werte sowie die Protolyse durch das Lösungsmittel überlagern sich dabei.

Durch die Verwendung von Äthylenglykolmonoethylether als Lösungsmittel gelang es, die pK-Werte von basischen Stickstoffliganden so zu erniedrigen, daß mit einigen, die im wäßrigen Medium immer zur Disproportionierung des Diquecksilber(I)-Ions geführt hatten, stabile Verbindungen dargestellt werden konnten (2).

Das Diquecksilber(I)-Ion selbst ist nach der Pearson'schen Säure-Basen-Theorie (68) eine weiche Säure. Ebenso zählen die anderen niedrigen Oxidationsstufen des Quecksilbers dazu. Die von Klopman (69) weiterentwickelte Methode zur quantitativen Erfassung der HSAB-Theorie zeigt einen Zusammenhang zwischen "Weichheit" eines Ions und verwendetem Lösungsmittel. Der weiche Charakter nimmt dabei umgekehrt proportional zum Anwachsen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu. Es ist aber auch eine Abhängigkeit der "Weichheit" von der Ladung der Ionen zu beobachten. Höher positiv geladene Ionen zeigen eine größere Beeinflussung des harten Charakters in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des

Lösungsmittels. Auf die Oxidationsstufen +1, +2/3, +1/2 und 0,35 des Quecksilbers dürfte daher der Lösungsmiteleinfluß recht gering sein. Eine Abschätzung des Lösungsmiteleinflusses auf das Disproportionierungsgleichgewicht ist jedoch nicht möglich.

4.1. Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel

Flüssiges Schwefeldioxid ist ein wasserähnliches, aprotisches, verhältnismäßig leicht zu handhabendes Lösungsmittel. Einige physikalische Daten seien hier zur Charakterisierung angegeben (70). Der Schmelzpunkt liegt bei $-75,46^{\circ}$, der Siedepunkt bei $-10,02^{\circ}$. Es ist leicht zu verflüssigen und sein Flüssigkeitsbereich ist recht groß. Die Dielektrizitätskonstante ist niedriger als die von Wasser. Sie beträgt 15,6 bei 0° und 12,35 bei 22° . Flüssiges SO_2 zeigt daher ein schlechteres Lösungsvermögen für ionisch gebaute Substanzen. Das Dipolmoment beträgt 1,62 Debye und die molekulare Polarisierbarkeit $4,33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ (71).

Kovalent gebaute Substanzen sowie unpolare und leicht polarisierbare sollten sich leicht in flüssigem SO_2 lösen. Außer für eine Reihe von kovalenten anorganischen Substanzen besitzt das Schwefeldioxid ein recht gutes selektives Lösevermögen für organische Stoffe. Von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind Solvate bekannt, die meist ein 1:1-Verhältnis aufweisen. Durch Farbeffekte und das Auftreten einer neuen Bande im UV-Spektrum geben sie sich als Charge-Transfer-Komplexe zu erkennen. Die Anregungsenergie entspricht einem vollständigen Ladungsübergang vom Donor zum Acceptor.

Zu den gut löslichen Stoffgruppen zählen Sulfide und Disulfide, Amine, Ester, Alkohole, Phenole, Carbonsäuren und eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Äthern. Auch einige ionisch gebaute Verbindungen zeigen eine brauchbare Löslichkeit, sofern sie große Kationen oder Anionen enthalten.

4.2. Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel für niederwertige Quecksilberverbindungen

Die in Wasser gut löslichen Diquecksilber(I)-Salze sind in Schwefeldioxid nicht löslich. Auch die kovalenten Halogenide zeigen keine merkliche Löslichkeit. Durch Komplexbildungsreaktionen, die in Wasser nicht durchgeführt werden können, gelang es, einige in flüssigem Schwefeldioxid sehr gut lösliche Quecksilberverbindungen darzustellen. Sie werden aus Diquecksilber(I)-difluorid und den Pentafluoriden der Elemente Phosphor, Arsen oder Antimon in einer Lewis-Säure-Basenreaktion in flüssigem SO_2 hergestellt. Es entstehen die leicht löslichen Diquecksilber(I)-Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$, $\text{Hg}_2(\text{SbF}_6)_2$ bzw. $\text{Hg}_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$. Diese können (außer dem Hexafluorophosphat) auch aus elementarem Quecksilber und Arsen- oder Antimonpentafluorid (15) in einer Redoxreaktion in flüssigem SO_2 hergestellt werden.

Zusammen mit seiner Reaktionsträgheit bei tiefen Temperaturen und dem guten Lösevermögen für die niederwertigen Quecksilberverbindungen sowie für eine große Anzahl von organischen Liganden bietet sich das flüssige Schwefeldioxid als gutes Reaktionsmedium für Umsetzungen an.

5 UMSETZUNG VON TRIQUECKSILBER(2/3)-DIHEXAFLUOROARSENAT(V)
UND TRIQUECKSILBER(2/3)-DIHEXAFLUOROPHOSPHAT(V) MIT
LIGANDEN VERSCHIEDENER ART

Das Hg_3^{2+} -Kation mit einer formalen Ladung von +2/3 pro Quecksilber darf nach der Pearson'schen HSAB-Theorie zu den weichen Säuren gerechnet werden. So ist eine Voraussetzung, daß es mit weichen Basen stabile Komplexe bilden kann, gegeben. Die Hexafluoroanionen haben nur eine geringe Basizität und sollten einer Komplexbildung nicht entgegenwirken. Das Schwefeldioxid ist ein schwacher Ligand und daher leicht verdrängbar. Es wurden Versuche unternommen, eine Komplexierung des Hg_3^{2+} durch Umsetzung mit stickstoffhaltigen Liganden zu erreichen.

5.1. Stickstoffhaltige Verbindungen als Liganden

Zwei Liganden, die bereits mit Diquecksilber(I)-dinitrat in Wasser/Methanol stabile Verbindungen gebildet hatten (3), wurden zuerst eingesetzt. Das 1,4-Diazin hatte dort eine kettenförmige Verbindung mit Quecksilber-Stickstoffbindungen gebildet, das Acridin eine solche mit Gruppenstruktur.

Wurde zu einer Lösung von $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ oder $\text{Hg}_3(\text{PF}_6)_2$ in flüssigem Schwefeldioxid eine Lösung dieser Liganden in flüssigem SO_2 zuge- tropft, so färbte sich die quecksilberhaltige Lösung augenblicklich schwarz. Ein Niederschlag, der metallisches Quecksilber enthielt, fiel aus. Die überstehende Lösung nahm eine gelbgrüne Farbe an. Das Hg_3^{2+} -Kation war in Hg^0 und Hg_2^{2+} disproportioniert. In der aus der Lösung isolierten Festsubstanz konnte Quecksilber, in der Lösung

das Diquecksilber(I)-Ion nachgewiesen werden.

Als weiterer Ligand wurde noch das p-Aminobenzolsulfonsäurefluorid zur Reaktion gebracht. Von ihm war bekannt, daß seine Donizität in Wasser/Methanol nicht ausreicht, um mit Diquecksilber(I)-dinitrat einen Komplex zu bilden (3).

Jedoch auch hier war das Ergebnis einer Umsetzung eine Disproportionierung der Hg-Hg-Hg -Kette. Aus der überstehenden gelbgrünen Lösung konnte zwar ein sehr empfindlicher, rötlichgelber Feststoff isoliert werden, doch war seine Zusammensetzung einem bestimmten Verhältnis Hg_3^{2+} : Ligand nicht zuzuordnen.

Es erschien daher wenig aussichtsreich, weitere stickstoffhaltige Liganden mit dem Hg_3^{2+} -Kation zur Reaktion zu bringen. Daraufhin wurden Versuche unternommen, das Hg_3^{2+} -Kation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als weiche Basen zur Komplexbildung zu veranlassen.

5.2. Aromatische Kohlenwasserstoffe als Liganden

Zu Lösungen von $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ oder $\text{Hg}_3(\text{PF}_6)_2$ in flüssigem Schwefeldioxid wurde in wenig flüssigem SO_2 gelöstes Benzol, Naphthalin oder Acenaphthen zugetropft. Die anfänglich orangegelben bis roten Lösungen trübten rasch ein und graugrüne Niederschläge fielen aus. Das überstehende Schwefeldioxid war gelb bis rot gefärbt. Aus ihm konnten beim Einengen gelb- bis rotbraune Substanzen isoliert werden. Die analytische Untersuchung ergab durchwegs einen für ein Hg_3^{2+} -Addukt zu niedrigen Quecksilbergehalt. Die Kohlenstoffwerte lagen zwischen denen für ein Diquecksilber(I) : Ligand- = 1:1 und 1:2 -

Verhältnis ermittelten Prozentzahlen.

Analysen der zuerst ausgefallenen graugrünen Niederschläge brachten sehr hohe Quecksilberanteile, der Kohlenstoffanteil war gering. In den ausgefallenen Feststoffen wie auch in den aus der Lösung isolierten Produkten konnte nach Auflösen in verdünnter Salpetersäure die Anwesenheit von Hg_2^{2+} -Kationen nachgewiesen werden. Versuche, die Substanzen zu reinigen, schlugen fehl.

Es ist anzunehmen, daß bei allen Umsetzungen eine Verschiebung des Gleichgewichts $\text{Hg}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^0$ nach der Seite der Oxidationsstufe +1 des Quecksilbers eingetreten ist.

Aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, daß eine Komplexierung des dabei entstandenen Hg_2^{2+} stattgefunden haben mußte.

Im folgenden wurden nun Untersuchungen mit dem Hg_2^{2+} -Kation vorgenommen.

6 UMSETZUNGEN VON QUECKSILBERVERBINDUNGEN DER
OXIDATIONSSTUFE +1

6.1 Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)
mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Liganden

Wie im vorangehenden Kapitel bereits angedeutet wurde und von Dean und Mitarbeitern (51) bestätigt worden ist, eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe als Komplexliganden für das Hg_2^{2+} -Kation. Dazu müssen einige Voraussetzungen gegeben sein.

Der Ligand darf keine zu große Donizität aufweisen, um eine Disproportionierung des Quecksilberions zu vermeiden. Außerdem muß von einer Verbindung des Quecksilbers ausgegangen werden, gegenüber der der Ligand ein stärkeres Komplexmierungsmittel als das Quecksilber koordinierte Lösungsmittel oder Anion ist. Diese Bedingungen sind bei dem in flüssigem Schwefeldioxid gelösten Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) gegeben.

Im Einzelnen wurden folgende Liganden mit aromatischem Charakter eingesetzt:

6.1.1 Benzol als Ligand

Benzol ist eine rein aromatische Verbindung mit senkrecht auf der Ringebene stehenden p-Orbitalen und vollständiger Delokalisierung

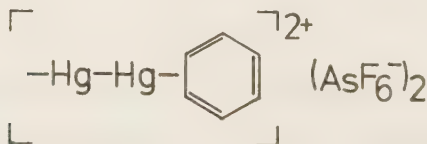
der π -Elektronen in cyclischen π -Orbitalen, die alle sechs Kohlenstoffatome des Ringes umfassen, und wird zunächst als Ligand studiert.

Über und unter der Molekülebene befinden sich ringförmige Bereiche negativer Ladung. Es ist zu erwarten, daß sich mit Elektronenmangelverbindungen Wechselwirkungen ergeben. Dabei können π -Komplexe entstehen. Diese π -Komplexe können aber auch weiterreagieren zu einem σ -Komplex, der ein echtes Carbonium-Ion darstellt. Dieses vermag dann unter Abspaltung eines Protons in einer elektrophilen Substitution eine echte σ -Bindung zum elektrophilen Angreifer einzugehen.

Setzt man Benzol mit dem Hg_2^{2+} -Ion um, so sind prinzipiell zwei Produkte bei einer Reaktion der Komponenten möglich. Entweder bildet sich ein stabiler π - oder σ -Komplex, oder die Reaktion verläuft weiter unter Merkurierung des Aromaten ab (72).

Die Bildung von π -oder σ -Komplexen macht sich häufig durch das Auftreten einer Farbänderung bemerkbar (73). Im Versuch zeigt sich, daß beim Zusammengeben von Diquecksilber(I)-Verbindung und Benzol in flüssigem SO_2 die Lösung eine schwach gelbe Farbe annahm.

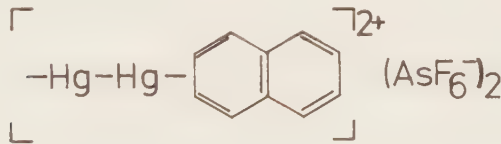
Erst ein großer Benzolüberschuß oder starkes Einengen der Lösung bewirkte eine Ausfällung eines gelblichen Feststoffes, der ein Hg_2^{2+} : Benzol - Verhältnis von 1:1 aufwies.



6.1.2 Naphthalin als Ligand

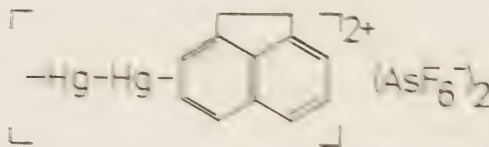
Das Naphthalin ist ebenfalls ein rein aromatischer Kohlenwasserstoff. Es besteht aus zwei kondensierten, ebenen Ringen. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen sind nicht alle gleich lang. Der geringste Abstand befindet sich zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 (74). Dort ist auch die Ladungsdichte am größten. Das ist der Grund, warum eine elektrophile Substitution bevorzugt an diesen Stellen einsetzt. Eine Merkurierung oder die Bildung eines π -Komplexes sollte an dieser Stelle zu erwarten sein.

Bei der Reaktion von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Naphthalin in flüssigem SO_2 konnte wieder eine Farbvertiefung der Lösung beobachtet werden, aus der ein kräftig gelb gefärbter Feststoff ausfiel. Dieser hatte ebenfalls eine Zusammensetzung von $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Ligand} = 1:1$.



6.1.3 Acenaphthen als Ligand

Im Acenaphthen liegen ähnliche Verhältnisse wie im Naphthalin vor. Es kann als ein in 1,8-substituiertes Naphthalin betrachtet werden. Im Vergleich mit der Umsetzung von Hg_2^{2+} mit Naphthalin zeigte sich zwar wiederum eine Farbänderung der Lösung, es trat jedoch keine Ausfällung eines Produktes ein. Erst nachdem das Lösungsmittel weitgehend entfernt war, konnte eine gelbe Substanz isoliert werden. Sie wies ebenfalls eine Hg_2^{2+} : Ligand = 1 : 1- Stöchiometrie auf.



6.1.4 Fluoren als Ligand

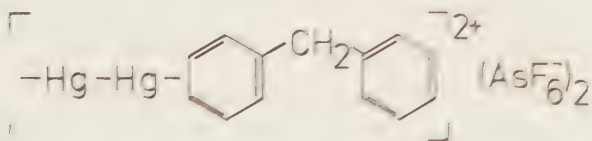
Das Fluoren ist eine beständige Verbindung, die im Gegensatz zu Cyclopentadien nicht polymerisiert. Es stellt ein ebenes System dar, das in 2,7-Stellung substituiert wird (m-Stellung zur Methylengruppe). Die beiden verknüpften Benzolringe sollten die Möglichkeit bieten, das nicht nur ein einziges Hg_2^{2+} -Kation eine Koordinationsmöglichkeit vorfindet.

Diese Erwartung wurde nicht erfüllt. Aus der vereinigten Lösung der Diqucksilber(I)-Verbindung und des Liganden fiel nach kurzer Zeit eine gelbe Substanz aus, deren Zusammensetzung einem 1:1 - Verhältnis von Hg_2^{2+} : Ligand zeigte.



6.1.5 Diphenylmethan als Ligand

Das Diphenylmethan ist kein ebenes Molekül. Die beiden Phenylringe sind gewinkelt angeordnet und können rotieren. Eine geometrisch sollte eine solche Form leicht in der Lage sein, mit mehr als einem Diqucksilber(I)-Kation einen Komplex zu bilden. Doch auch hier konnte für das Addukt wieder nur eine 1:1-Zusammensetzung ermittelt werden.



6.1.6 Ergebnisse der Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Durch Vereinigung von Lösungen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs und Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in flüssigem Schwefeldioxid unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gelingt es demnach, Verbindungen, die Quecksilber der Oxidationsstufe +1 enthalten, darzustellen.

Sie fallen teilweise sofort als gelbe, sehr feinkristalline Feststoffe aus, oder lassen sich beim Einengen des Lösungsmittels gewinnen. Allen gemeinsam ist ihre außerordentliche Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Mit polaren Lösungsmitteln tritt augenblicklicher Zerfall der Addukte ein, der an einer Weißfärbung zu erkennen ist, oder der bei der Zugabe stärkerer Donorsolventien zu einer Disproportionierung des Diquecksilber(I)-Ions unter Abscheidung von metallischem Quecksilber führt.

Bemerkenswert ist vor allem, daß stets nur 1:1 Addukte gebildet zu werden scheinen. Parallel zu dieser Arbeit hatten Dean und Mitarbeiter (4) mit Triphenylen die Bildung eines Adduktes der Zusammensetzung Hg_2^{2+} : Ligand = 2:1 und 1:3 beobachtet.

Schneeweiß (52) konnte das jedoch nicht bestätigen. Vielmehr fand er in Fortführung dieser Arbeit bei der Umsetzung des Hg_2^{2+} mit Triphenylen und anderen völlig unterschiedlich strukturierten Kohlenwasserstoffen stets nur Zusammensetzungen der Addukte im Verhältnis 1:1.

Die dargestellten Verbindungen wurden durch analytische und spektrometrische Untersuchungen charakterisiert. Beim Erwärmen ließ sich kein Schmelzpunkt bestimmen. Die Stoffe zersetzten sich bei Temperaturen zwischen 80 und 120⁰. Sie wurden erst weiß, dann trat eine Schwärzung durch die Disproportionierung des Quecksilberkations ein.

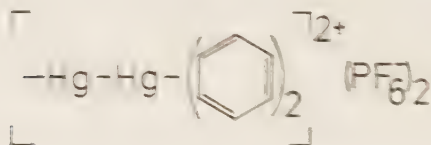
6.2. Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Liganden

Durch einige Versuche sollte nachgeprüft werden, ob ein Einfluß das Anions auf die Reaktionsweise des Hg_2^{2+} -Kations mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu beobachten ist.

6.2.1 Benzol als Ligand

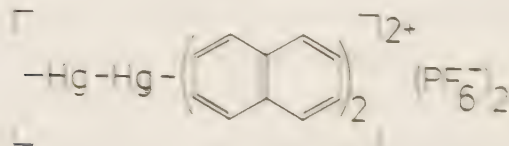
In einem Versuch analog zu 6.1.1 wurde Benzol mit Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) in flüssigem Schwefeldioxid zur Reaktion gebracht. Die aus der Lösung isolierte Substanz ist schwach gelb und sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Überraschenderweise wurde ein Hg_2^{2+} : Ligand = 1:2-Verhältnis ermittelt. Die Analysenwerte konnten nicht immer befriedigen, doch darf dafür die geringe Stabilität der Substanz verantwortlich gemacht werden. Kurz nach der Darstellung der Verbindung durchgeführte gravimetrische Bestimmungen des PF_6^- -Anions brachten recht gute Übereinstimmung mit den erwarteten theoretischen Werten. Wurde diese Bestimmung

nach einigen Stunden wiederholt, so konnte eine beträchtliche Abnahme des PF_6^- - Gehaltes festgestellt werden.



6.2.2 Naphthalin als Ligand

Bei der Zugabe von Naphthalin zu einer Lösung von Diquicksilber (II) an Hexafluorophosphat (I) konnte nach einer abklingenden, mit zunehmender Verdünnung eine Farbvertiefung beobachtet werden. Eine rasche nachfolgende Analyse des aus der Lösung gewonnenen Niederschlages wies jedoch eine Diquicksilber (II) - Ligand = 1:2 - Stöchiometrie. Bemerkenswert war die ebenfalls sehr geringe Beständigkeit der Verbindung, die selbst unter Stickstoff schnell Zersetzungserscheinungen zeigte.



6.2.3 Eingabe bei der Umsetzung von Fluorid- oder Iodidhexafluorarsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die an zwei Beispielen durchgeführten Untersuchungen lieferten das überraschende Ergebnis, daß bei Umsetzung von PF_6^- -Anionen (z. B. von AlF_6^{3-} -Anionen) eine Zusammensetzung von Hg_2^{2+} -Ionen = 1:2 vorliegt. Diese Tatsache kann jedoch nur dem Einfluß des Anions zugeschrieben werden.

Das Hexafluorarsäure-Anion ist kleiner und weniger polarisierbar als das Hexafluorantimonat-Anion. Es wird daher vermutlich etwas vorher bei der Umsetzung koordiniert sein. Durch diesen Vorgang wird es offensichtlich in eine weiter entfernte Position abgedrängt werden, so daß eine zweifache Koordinierung möglich wird.

Turner und Kopp [4] hatten bei der Umsetzung von Hg_2^{2+} mit 4:2 mit Benzol ebenfalls ein Produkt der Zusammensetzung Hg_2^{2+} -Ionen = 1:2 erhalten. Dies unterstützt die oben gemachte Annahme, doch sind weitere experimentelle Daten erforderlich, um näheres zu diesem Problem aussagen zu können. Erschwerend für die Untersuchungen ist die außerordentlich leichte Zersetzlichkeit der aromatischen Verbindungen, die es nicht gestattet, die Substanzen über längere Zeiträume aufzubewahren.

Versuche, das Hexafluorarsäure- oder das Tetrafluorantimonat-Anion einzuführen, scheiterten. Selbst bei der Verwendung von SiF_4 aus Hg_2F_2 und SiF_4 bzw. BF_3 nicht darstellen ließen oder darin zerfallen waren.

6.3 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit stickstoffhaltigen Verbindungen als Liganden

Wirth und Davidson (56) konnten den Nachweis erbringen, daß das Hg_2^{2+} mit Anilin Diquecksilber(I)-Stickstoff-Komplexe in Lösung zu bilden vermag. Einige Versuche wurden angestellt, um solche Umsetzungen in flüssigem Schwefeldioxid in ähnlicher Weise zu vollziehen.

6.3.1 Aromatische Amine als Liganden

Die Basizität von Anilin und anderen aromatischen Aminen ist geringer als die der aliphatischen, da sich das freie Elektronen-paar am Stickstoff an der Mesomerie des aromatischen Bindungssystems beteiligt und somit nicht mehr in vollem Umfang dem elektrophilen Angriff zur Verfügung steht. Vom Anilin ausgehend kann durch den Ersatz eines oder beider Wasserstoffe der Aminogruppe die Basizität des Amins erheblich beeinflußt werden. Methyl- oder Äthylgruppen bewirken eine Erhöhung, Phenylgruppen eine Abschwächung des basischen Charakters. Es wurden drei verschiedene substituierte Amine eingesetzt, deren pK_b -Werte aufgeführt sind :

Monomethylanilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	pK_b	9,20
Diphenylamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$	pK_b	13,10
Triphenylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	pK_b	$\approx$ 16,00

Zum Vergleich der pK_b -Wert des Anilins : 9,42

Monomethylanilin ist etwas stärker basisch als Anilin. Beim Diphenyl- und Triphenylamin verteilt sich das Elektronenpaar des Stickstoffs auf zwei, bzw. drei Phenylringe, so daß sie praktisch keine basischen Eigenschaften mehr besitzen (nur mit starken Säuren noch Salzbildung).

Bei der Umsetzung dieser Amine mit dem Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat zeigte sich jedoch, daß ihre Empfindlichkeit gegen Oxidation recht groß ist. Beim Zusammengeben der Quecksilber- und Aminlösungen wurde eine sofortige Blaufärbung beobachtet, wie sie bei der Oxidation mit Salpetersäure auftritt.

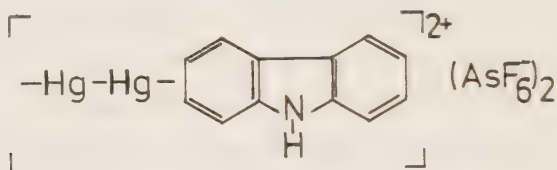
Die aus den Lösungen ausgefallenen und isolierten Substanzen konnten nicht charakterisiert werden. Ihr hoher Quecksilbergehalt war schwankend und deutete darauf hin, daß eine Disproportionierung des Hg_2^{2+} stattgefunden hatte. Offensichtlich lagen Gemische von feinverteiltem Quecksilber und anderen Reaktionsprodukten vor. Das Ausbleiben einer Fällung bei der gravimetrischen Bestimmung des Hexafluoroarsenat-Anions ist ein Hinweis darauf, daß anscheinend das As(V) zu As(III) reduziert wurde.

6.3.2 Carbazol als Ligand

Carbazol (9-Azafluoren) ist im Vergleich zum Triphenylamin eine noch etwas schwächere Base ($\text{p}K_b > 16$). Die Empfindlichkeit gegen Oxidation ist jedoch nicht so groß.

Vereinigt man Lösungen von Carbazol und Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in flüssigem SO_2 , so konnte eine Farbvertiefung der Carbazollösung wahrgenommen werden. Gleichzeitig fiel ein gelber

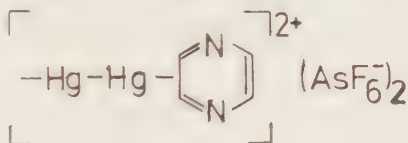
Feststoff aus, der gut abgetrennt werden konnte. Die Analysenergebnisse wiesen die Zusammensetzung Hg_2^{2+} : Ligand = 1:1 auf. Beim längeren Liegen unter Stickstoff färbte sich der gelbe Feststoff dunkler, bis er nach einigen Wochen intensiv blau war. Langsame Oxidations- und Zersetzungserscheinungen machten sich auch hier bemerkbar.



6.3.3 Pyrazin als Ligand

Pyrazin ist eine sechsgliedrige heterozyklische Base mit einem 6π -Elektronensystem. Die beiden sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome in 1,4-Stellung tragen mit je einem p-Orbital zur Ausbildung eines aromatischen Systems bei. Der basische Charakter des freien Elektronenpaares wird bei der Beteiligung des Stickstoffs an Mehrfachbindungen abgeschwächt. Die Elektronendichte an den Stickstoffen ist höher als die an den Kohlenstoffen des Sechsrings, so daß ein elektrophiler Angriff bevorzugt hier stattfinden sollte. Allerdings ist er erschwert, da der Heterocyclus zu den π -Elektronenmangelverbindungen gehört.

Für die aus der Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat und Pyrazin in flüssigem SO_2 isolierte Verbindung konnte eine Zusammensetzung $(\text{Hg}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2))(\text{AsF}_6)_2$ ermittelt werden. Das läßt auf eine Kettenstruktur mit Hg-N-Bindung schließen. Möglich ist jedoch auch eine π -Bindung des Quecksilbers an den Ring wie beim Diquecksilber(I)-Benzoladdukt.

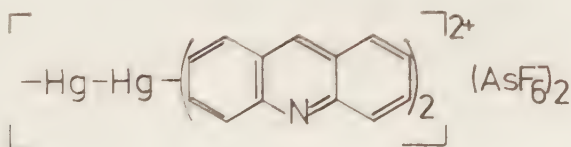


6.3.4 Acridin als Ligand

Acridin zählt gleichfalls zu den Elektronenmangelheterocyclen. Die Elektronendichte am Stickstoff (75) ist zwar wesentlich höher als an den Kohlenstoffatomen, doch dürfte eine Konkurrenzreaktion des π -Systems der kondensierten Ringe bei einem elektrophilen Angriff beträchtlich sein.

Mit Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) bildet Acridin ein gelbes Addukt im Verhältnis 1:2. Es besitzt keine große Löslichkeit in flüssigem SO_2 und fällt beim Einengen des Lösungsmittels aus.

Die Stöchiometrie dieser Verbindung spricht dafür, daß eine Koordinierung des Hg_2^{2+} an den Stickstoff erfolgte.



6.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit stickstoffhaltigen Liganden

Die mit dem Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) zur Reaktion gebrachten N-substituierten Aniline erwiesen sich wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit zur Adduktbildung ungeeignet.

Das Carbazol, ein tricyclisches System, das als ein vollständig substituiertes Pyrrol aufgefaßt werden kann, ist gegen Oxidation nicht so sehr empfindlich. Hier zeigt sich, daß das Quecksilber an das aromatische π -System gebunden sein muß, da im IR-Spektrum bezüglich der Lage der N-H-Valenz- und Deformationsschwingung keine Veränderung beobachtet wird. Das Addukt hat eine Zusammensetzung Hg_2^{2+} : Ligand = 1:1.

Pyrazin, das zu den Elektronenmangelheterocyclen zählt, bietet 2 Stickstoffatome im Molekül als Koordinationspartner an. Die Stöchiometrie Hg_2^{2+} : Ligand = 1:1 läßt sowohl die Möglichkeit einer kettenförmigen Verbindung mit Hg-N-Bindungen wie auch einen π -Komplex ähnlich dem Hg_2^{2+} -Benzoladdukt zu.

Acridin, ebenfalls ein Elektronenmangelheterocyclen mit nur einem N-Atom als Koordinationspartner, liefert ein Addukt mit 2 Liganden pro Hg_2^{2+} -Ion. Das deutet darauf hin, daß das Hg_2^{2+} von beiden Seiten eine Koordinierung durch Stickstoff erfährt.

6.4 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit sauerstoffhaltigen Verbindungen als Liganden

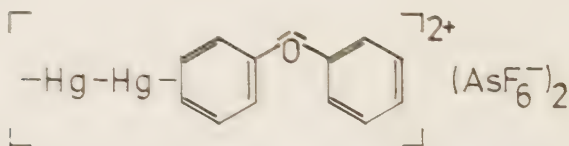
Vom Diquecksilber(I)-Kation ist bekannt, daß es häufig von Sauerstoff koordiniert wird. Dieser Sauerstoff gehört entweder zu den Anionen bei schwerlöslichen Salzen starker Oxosäuren, oder zu Wasser bei löslichen Verbindungen (21, 28, 37, 76, 77). Beim Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat erfolgt die Koordinierung des Quecksilberkations in flüssigem Schwefeldioxid vermutlich über Sauerstoff. Das SO_2 geht keine so starke koordinative Bindung an das Hg_2^{2+} ein wie das Wasser, das beispielsweise aus dem Diquecksilber(I)-dihexafluorosilikat nicht entfernt werden kann, ohne daß sich die Verbindung dabei zersetzt. Der Gedanke, daß möglicherweise das SO_2 durch eine Gruppierung R-O-R mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl ersetzt werden könnte, liegt nahe. Diese Annahme fand nachträglich Unterstützung durch die Arbeiten von Eder (38), dem es gelang, in absolutem Methanol die Verbindungen $(\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{Hg}_2(\text{Diglyme})_2)(\text{NO}_3)_2$ darzustellen.

6.4.1 Diphenylether als Ligand

Das Diquecksilber(I)-Kation als weiche Säure disproportioniert leicht bei der Reaktion mit harten Basen, zu denen auch die aliphatischen Ether zählen. Beim Diphenylether können sich die Elektronenpaare des Sauerstoffs an der Mesomerie der aromatischen π -Systeme beteiligen und eine Abschwächung der Donizität herbei-

führen. Gleichzeitig steigt damit die Möglichkeit eines elektrophilen Angriffs einer Säure am Kohlenstoffsystem.

Bei der Reaktion von Quecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit einem Überschuß von Diphenylether in flüssigem Schwefeldioxid zeigt eine Intensivierung der gelben Farbe der Etherlösung eine Adduktbildung an. Erst nachdem ein Großteil des Lösungsmittels abgezogen ist, beginnt ein gelber Feststoff auszufallen. Der überschüssige Diphenylether läßt sich im Vakuum schlecht abdestillieren (p_K 259,0°), da sich die Verbindung bei höheren Temperaturen zersetzt. Er wurde durch mehrstündiges Extrahieren mit n-Hexan in der Soxhlet-Apparatur entfernt. Eine Analyse der Substanz lieferte die Zusammensetzung Hg_2 : Ligand = 1:1.

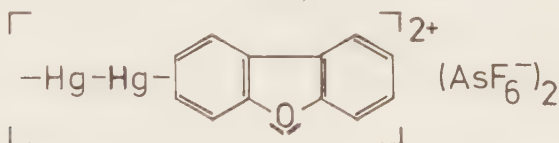


6.4.2 Dibenzofuran als Ligand (9-Oxafluoren)

Im Gegensatz zum Diphenylether ist das Dibenzofuran ein eben gebautes Molekül mit starr verknüpften Ringen. Die Elektronen-

paare des Sauerstoffs können sich ebenso wie beim Diphenyl-ether an den mesomeren Grenzstrukturen beteiligen. Die elektrophile Substitution findet in 1,8- und 3,6-Stellung statt.

Die Reaktion dieses Liganden mit Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) verläuft ebenfalls unter einer anfänglichen Farbvertiefung. Das gewonnene Produkt, das eine Stöchiometrie $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Ligand} = 1:1$ aufweist, unterscheidet sich vom Diphenyl-etheraddukt durch eine wesentlich geringere Löslichkeit. Es fällt sofort nach der Zugabe des Liganden zu der quecksilberhaltigen Lösung als gelber Feststoff aus.



6.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit sauerstoffhaltigen Liganden

Die beiden erhaltenen Addukte, $(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})(\text{AsF}_6)_2$ und $(\text{Hg}_2(9\text{-Oxafluoren}))(\text{AsF}_6)_2$, hatten, wie alle anderen bisher dargestellten Hexafluoroarsenatverbindungen, ein stöchiometrisches Verhältnis von Hg_2^{2+} zu Ligand = 1:1. Dies läßt den Schluß zu,

daß es sich hier nicht allein um eine Koordinierung des Quecksilbers an Sauerstoff handeln kann, denn dies würde Hg_2^{2+} zu Ligand = 1:2 - Zusammensetzungen wahrscheinlicher machen. In Fortführung dieser Arbeiten gelang es, mit Methylphenylether ein Addukt darzustellen, das dieses 1:2-Verhältnis aufweist (78). Die Donizität des Sauerstoffes scheint dort ähnlich wie die des Schwefels beim Methyl-phenylthioether (79) durch die Methylgruppe stark erhöht zu sein. Der Thioether wird in p-Stellung zum Schwefel merkuriert (80), da er sein Elektronenpaar leichter als der Sauerstoff zur Verfügung stellt. Beim Anisol konnte diese Merkurierungsreaktion nicht beobachtet werden. Die Koordinierung des Hg_2^{2+} an den Sauerstoff scheint dort bevorzugt zu sein.

6.5 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit schwefelhaltigen Verbindungen als Liganden

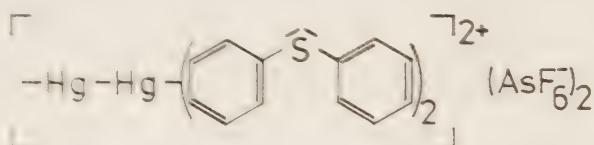
Der Schwefel in organischen Thioethern ist ein recht starker Elektronendonator, der im allgemeinen das Diquecksilber(I)-Kation zur Disproportionierung veranlaßt (81).

Um zu stabilen Diquecksilber(I)-Schwefelverbindungen zu gelangen, dürfte die gleiche Stärke der Elektronendonizität wie bei den stickstoffhaltigen Liganden (2, 3) erforderlich sein. Variation der Reste R der Thioether durch geeignete elektronenziehende Substituenten sollte eine derartige Abstufung leicht ermöglichen.

6.5.1 Diphenylthioether als Ligand

Wie Rölz (79) zeigen konnte, ist durch die Delokalisierung der Ladung in den Phenylringen die Bereitschaft des Schwefels, seine Elektronenpaare zur Verfügung zu stellen, so vermindert, daß eine Verdrängung des an das Hg_2^{2+} -Kation koordinierten Wassers nicht möglich ist. Sterische Effekte dürften nur einen geringen Einfluß auf die Reaktivität haben. Schwefeldioxid als Ligand ist aber wesentlich schwächer an das Quecksilberkation koordiniert, so daß hier eher ein Ersatz durch einen anderen Donorliganden zu erwarten ist. Wie weit die Konkurrenzreaktion zwischen dem Phenylring und dem Schwefel als Base stattfindet, kann von vorneherein nicht beantwortet werden.

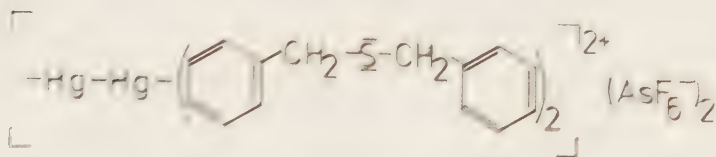
Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) und Diphenylthioether bilden in flüssigem Schwefeldioxid ein gut lösliches Addukt. Es wird durch Zugabe eines Überschusses von Diphenylthioether zu einer Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in flüssigem Schwefeldioxid dargestellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt das Auswaschen des überschüssigen Thioethers durch mehrstündiges Extrahieren mit absolutem stickstoffgesättigten n-Hexan in der Soxhlet-Apparatur. Die so gereinigte Verbindung hat die Zusammensetzung



3.2.1 Diphenylthioether als Ligand

Die Einführung von Methylgruppen zwischen Phenylring und Schwefelatom bewirkt eine Herabminderung des ziehenden Effektes der Phenylgruppe. Die Folge ist eine Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel. Dies bewirkt, daß das S-Atom in dieser Verbindung in wässrigem Methanol bereits eine Verdrängung der an das Hg_2^{2+} koordinierten Wassermoleküle hervorrufen kann und eine stabile (Diquecksilber-Schwefel)komplex bildet [79]. Die Reaktion des Liganden

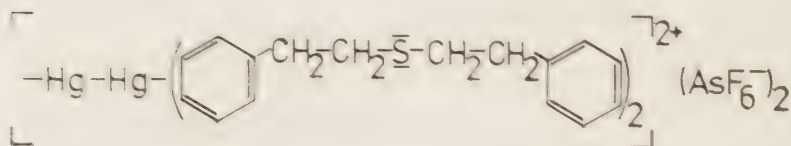
mit $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in flüssigem SO_2 verlief unter Abscheidung einer geringen Menge an unlöslichem Material. Eine Analyse wies nur einen geringen Kohlenstoffgehalt auf, der keine bestimmte Zusammensetzung des Produktes erkennen ließ. Beim Einengen des klaren, gelblichen Filtrates fiel eine blaßgelbe Festsubstanz aus, die abgetrennt wurde und nach der völligen Entfernung des Lösungsmittels eine fast weiße Farbe annahm. Überschüssiger Ligand wurde durch 12-stündiges Behandeln des Adduktes mit n-Hexan in der Soxhlet-Apparatur entfernt. Die Analyse ergab Werte, die einem Verhältnis $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ / Ligand = 1:2 entsprechen.



6.5.3 1,5-Diphenyl-3-Thiapentan als Ligand

Eine weitere Methylengruppe zwischen Schwefel und Phenylring verringert dessen elektronenziehenden Einfluß auf den Schwefel derart, daß in wässrigem Methanol mit Diquecksilber(I)-dinitrat eine langsame, konstante Oxidation des Hg_2^{2+} -Kations zu beobachten ist.

Führt man die Reaktion in flüssigem Schwefeldioxid mit Diquecksilber[II]-dipentafluorarsenat(V) durch, so tritt anfangs eine kurze Trübung auf, die jedoch rasch wieder verschwindet. Aus der klaren, gelben Lösung läßt sich beim Einengen wiederum eine schwachgelbe Substanz gewinnen. Anhaftendes Lösungsmittel wird durch Anlegen eines Vakuums während mehrerer Stunden entfernt. Anschließend erfolgt die Reinigung des Produktes in der Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan und erneutes Trocknen am Vakuum. Das Ergebnis der analytischen Untersuchung weist die Zusammensetzung



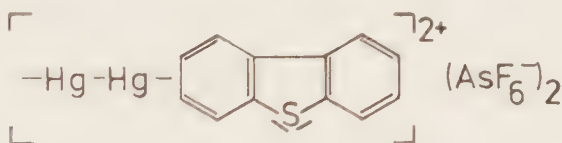
auf.

6.5.4 Dibenzothiophen als Ligand (9-Thiafluoren)

Thiophen besitzt ein aromatisches 6 π -System mit Elektronenüberschuß. Die Elektronendichte am Schwefel ist geringer als bei gesättigten Thioethern. In methanolischer Lösung reagiert es mit Diquecksilber[II]-dinitrat unter augenblicklicher Quecksilberabscheidung und O-Mercurierung. Im gleichen Reaktionsmedium zeigt sich

mit Dibenzothiophen im Gegensatz zu Thiophen keine Reaktion mit dem Diquecksilber(I)-Kation. Dies mag einerseits auf die völlige Substitution des Thiophenringes, die keinerlei C-Mercurierung mehr zuläßt, zurückzuführen sein, andererseits in der größeren Delokalisierung der Elektronen durch die Benzokondensierung begründet liegen.

Bei der Umsetzung von Dibenzothiophen mit Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in flüssigem Schwefeldioxid fällt aus der gelben Lösung nach anfänglicher Farbvertiefung ein kräftig gelber Stoff aus. Dieser weist eine Zusammensetzung von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ zu Ligand = 1:1 auf.



6.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Umsetzungen mit schwefelhaltigen Liganden

Sämtliche eingesetzten schwefelhaltigen Liganden führten zur Adduktbildung mit Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V). Dabei zeigten die Thioetherverbindungen eine gute Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxid, das Dibenzothiophenaddukt erwies sich als weniger gut löslich. Bemerkenswert ist der Unterschied in der stöchiometrischen Zusammensetzung und in der Färbung der Substanzen. Alle drei Thioether

bilden Diquecksilber(I)-Addukte im Verhältnis Ligand zu $\text{Hg}_2^{2+} = 2:1$, während das Dibenzothiophenaddukt ein 1:1 -Verhältnis aufweist. Die Farbe der Thioetheraddukte ist blaß-gelb bis weiß, die des Dibenzothiophenadduktes kräftig gelb.

Es darf angenommen werden, daß es sich um 2 verschiedene Bindungsarten des Diquecksilber(I)-Kations an die Liganden handelt. In den Thioetheraddukten scheint eine Hg-S-Bindung vorzuliegen, wofür auch die stöchiometrische Zusammensetzung spricht. Das Dibenzothiophenaddukt, das die gleiche Gelbfärbung wie die reinen Aromatenkomplexe zeigt, muß den Diquecksilber(I)- π -Komplexen zugerechnet werden.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

Als Reaktionsgefäß für die Darstellung der Diquecksilber(I)-dihexafluoroverbindungen dient eine Schliffapparatur, die in allen Teilen, die mit den Fluoriden in Kontakt kommen, aus Quarzglas angefertigt ist. Sie besteht aus einem Rohr von 13 cm Länge und 28 mm Durchmesser mit seitlichem Ansatz. Auf das Rohr wird eine Haube aufgesetzt, die mit einem Einleitungsrohr, das bis 3 cm über den Boden des Gefäßes reicht, versehen ist. Zusätzlich ist an der Haube noch eine Schlaucholive sowie eine weitere Schliffhülse angeschmolzen. An die Schlaucholive wird ein Quecksilberventil angeschlossen, während über die Schliffverbindung wechselweise Stickstoff, Schwefeldioxid oder Antimon- bzw. Phosphorpentafluorid eingeleitet werden kann. In diese Apparatur wird das Lösungsmittel einkondensiert und die Umsetzung vorgenommen. Die Zugabe der Liganden erfolgt nach der Entfernung der Haube aus einer gekühlten Fritte mit Druckausgleich, die auf das Quarzrohr aufgesetzt wird und in der die Lösungen der Liganden in flüssigem Schwefeldioxid bereitete werden können.

7.2. Bereitung der Ausgangsmaterialien

7.2.1 Vorbehandlung des Lösungsmittels

Als Lösungsmittel fand für alle Umsetzungen ausschließlich verflüssigtes Schwefeldioxid der BASF Verwendung.

Zur Reinigung und Vortrocknung wird es durch ein System von Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet, in denen auch die Entfernung von SO_3 erfolgt. Zwecks weiterer Trocknung wird es durch 2 ca. 50 cm lange Säulen, die mit P_4O_{10} auf Trägermaterial gefüllt sind, geleitet und anschließend in eine Kühlfalle einkondensiert, in der das Schwefeldioxid vor der weiteren Verwendung bei -20° wenigstens 24 Stunden über P_4O_{10} aufbewahrt wird. Das so vorbehandelte SO_2 ist absolut wasserfrei. Eine Prüfung auf Feuchtigkeitsspuren mit entwässertem Kobalt(II)-rhodanid, welches mit Wasser in SO_2 als blaues $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{SCN})_2$ in Lösung geht, zeigt durch das Ausbleiben dieser Farbreaktion die Abwesenheit von Wasser an.

7.2.2 Darstellung von Diquecksilber(I)-difluorid

Diquecksilber(I)-difluorid wird nach einer Methode von Köhler (82) durch anodische Oxidation von elementarem Quecksilber in 40%iger Flußsäure dargestellt. In einem Polyäthylenbecher wird unten am Boden ein kleines Gefäß aus Polyäthylen angebracht, in dem sich elementares Quecksilber (Firma Merck, Hg p.A.) befindet. Darin taucht ein mit Polyäthylen ummantelter Platindraht ein. Ein mechanischer Rührstab aus Polyäthylen, um den in einer konzentri-

Spirale eine Kathode aus Platindraht angeordnet ist, wird so angebracht, daß sein Ende gerade die Oberfläche der Quecksilberanode berührt. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß das an der Kathode durch Reduktion entstehende Quecksilber wieder in das Vorratsgefäß der Anode eintropft. Der Becher wird mit 40%iger HF gefüllt. Beim Anlegen einer Spannung von ca. 4,5 V bildet sich an der Anodenoberfläche in HF schwerlösliches Hg_2F_2 , welches durch den Rührer andauernd abgestreift werden muß und sich neben dem Anodengefäß als gelb-grüner Niederschlag sammelt. Nach 3 Stunden wird der Versuch abgebrochen. Die Quecksilberanode nimmt man aus dem Gefäß und dekantiert die überstehende Flußsäure vom Bodenkörper. Dieser wird mehrmals mit absolutem Methanol aufgeschlämmt und dann in einer Glasfritte G4 kurz abgesaugt. Dann wird das sehr reine Diquecksilber(I)-difluorid im Vakuum von anhaftendem Methanol befreit und im Exsiccator über Phosphorpentoxid in einer schwarzen Polyäthylenflasche aufbewahrt. Die gesamte Darstellung erfolgt am besten im abgedunkelten Raum oder in schwarzen Gefäßen, da das Hg_2F_2 lichtempfindlich ist und sich sonst langsam zersetzt.

7.2.3 Darstellung von Arsenpentafluorid

Arsenpentafluorid wurde durch Fluorierung von Arsen (Fa. Merck, Arsen reinst) dargestellt.

55,0 Gramm (0,734 Mol) metallisches Arsen werden auf zwei Nickelschiffchen verteilt und in ein Quarzrohr von 35 cm Länge und 25 mm Ø eingebracht. Von einer Seite wird ein Gemisch aus 60

bis 80% Stickstoff und 20 bis 40% Fluor übergeleitet. Auf der anderen Seite des Rohres sind drei Kühlfallen aus Quarzglas hintereinandergeschaltet, die mit flüssigem Sauerstoff ($K_p-182,97^0$) gekühlt werden. Flüssiger Stickstoff ($K_p-195,80^0$) ist weniger geeignet, da Fluor ($K_p-188,3^0$) mit einkondensiert und erst langsam vom Arsenpentafluorid abdestilliert werden muß. Der Fluoranteil im Fluor-Stickstoff-Gemisch wird so eingestellt, daß das Arsen mit blauer Flamme langsam abbrennt. Ein zu hoher Fluoranteil erhöht die Heftigkeit der Reaktion derart, daß das Quarzrohr durchbrennen kann. Nach etwa 8 Stunden ist die gesamte Arsenmenge fluoriert. Das in den Quarzfällen ausgefrorene AsF_5 (F_p-80^0 , $K_p-52,9^0$) wird mehrfach im Stickstoffstrom destilliert und anschließend in einem Handautoklaven aus V4A-Stahl einkondensiert. Bei einem Ansatz von 55,0 Gramm Arsen (MG 74,91) wurden 117,0 Gramm Arsenpentafluorid (MG 169,91) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 93,8%.

An dieser Stelle möchte ich Frau Dr. Lehmann und Herrn Scheele, Universität Dortmund, für die freundliche Unterstützung bei der Anfertigung dieses Präparates danken.

7.2.4 Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)

Das Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) wurde durch Umsetzung von Diquecksilber(I)-difluorid mit Arsenpentafluorid in flüssigem Schwefeldioxid dargestellt. Bei diesen Arbeiten ist es wichtig, sorgfältig getrocknete Apparaturen zu verwenden. Die Darstellung

erfolgt unter Stickstoff- oder Schwefeldioxidatmosphäre.

Prinzipiell wurden 2 Methoden bei der Präparation beschrieben:

1. Zu stöchiometrischen Umsetzungen wird zuerst Arsenpentafluorid in eine genau gewogene, evakuierte Quarzampulle von 10 cm Länge und 18 mm Durchmesser mit angesetzten Schliffverbindungen und einem zu einer kleinen, dünnwandigen Kugel geblasenen Ansatz einkondensiert und abgeschmolzen. Durch Wägung kann die genaue Arsenpentafluoridmenge bestimmt werden. Die entsprechende erforderliche Diquecksilber(I)-difluoridmenge kann danach bestimmt und eingewogen werden. Das Hg_2F_2 wird in flüssigem Schwefeldioxid suspendiert. Anschließend wird nach dem Zerbrechen des Kugelansatzes der Quarzampulle in der abgeschlossenen Apparatur das Arsenpentafluorid bei -75° (Methanol-Trockeneis-Mischung) aufkondensiert. Danach läßt man unter Rühren bis auf -15° erwärmen, bis die Reaktion abgelaufen ist.
2. Es ist auch möglich, zu genau eingewogenem Hg_2F_2 (200 - 500 mg) in flüssigem SO_2 so lange Arsenpentafluorid bei -20° einzuleiten, bis sich das Diquecksilber(I)-difluorid gerade aufgelöst hat. Dabei mußte sehr sorgfältig verfahren werden, da überschüssiges AsF_5 das $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ zu oxidieren vermag. Außerdem kann seine stark fluorierende Wirkung stören, da die eingesetzten Liganden angegriffen oder zerstört werden. Nach der Auflösung des Diquecksilber(I)-difluorids wird Stickstoff durch die Schwefeldioxid-Lösung geblasen und durch Zugabe

einiger Körnchen Hg_2F_2 auf überschüssiges Arsenpentafluorid geprüft. Es mußte so lange weiteres Diquecksilber(I)-difluorid zugegeben werden, bis sich ein geringer Bodensatz bildete.

Die Reaktion



verläuft nahezu quantitativ.

Das Produkt ist nur in Lösung in flüssigem SO_2 über einen längeren Zeitraum beständig. Wird es isoliert, machen sich bald Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Es ist deshalb erforderlich, zu jeder Umsetzung mit Liganden eine frisch bereitete Lösung der Ausgangsverbindung darzustellen.

Von der Möglichkeit, $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ aus elementarem Quecksilber und Arsenpentafluorid herzustellen (1) wurde kein Gebrauch gemacht, da nach der Reaktionsgleichung



Arsentrifluorid ($K_p \ 63^0$) entsteht, das aus der Schwefeldioxidlösung nicht entfernt werden kann.

7.2.5 Darstellung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V)

Die Darstellung des Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) erfolgt in gleicher Weise wie die des Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V). Das verwendete Phosphorpentafluorid stammte von

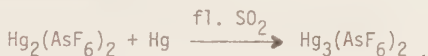
der Union Carbide Corporation, Linde Division, USA.

Die Umsetzung verläuft quantitativ.

7.2.6 Darstellung von Triquecksilber(2/3)-dihexafluoroarsenat(V)

Zu einer nach der in 7.2.4 beschriebenen Methode dargestellten Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)-Lösung in flüssigem SO_2 wird bei -15° eine äquimolare Menge elementaren Quecksilbers zugesetzt. Die Lösung wird unter Stickstoff- oder Schwefeldioxidatmosphäre so lange gerührt, bis das Quecksilber in Lösung gegangen ist. Es entsteht in quantitativer Ausbeute eine gelbliche Lösung des $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ (1).

Reaktionsgleichung:



7.2.7 Darstellung von Triquecksilber(2/3)-dihexafluorophosphat(V)

Die Darstellung des Triquecksilber(2/3)-dihexafluorophosphat(V) geschieht in der gleichen Weise wie die des Triquecksilber(2/3)-dihexafluoroarsenat(V). Lediglich die Geschwindigkeit der Auflösung des zugesetzten elementaren Quecksilbers ist geringer.

7.2.8 Behandlung der Liganden

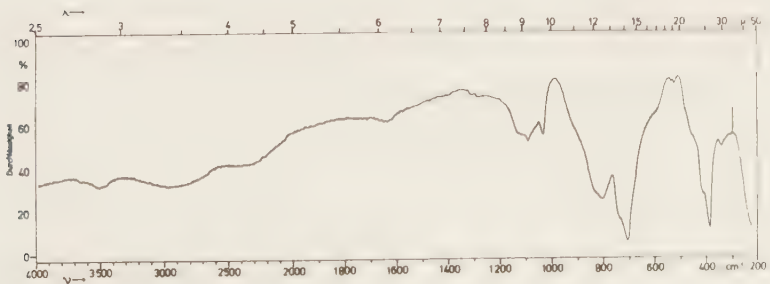
Sämtliche eingesetzten Liganden konnten käuflich erworben werden oder stammten aus Präparatesammlungen. Sie wurden sorgfältig über P_2O_5 getrocknet und je nach Art des Liganden durch Destillation unter Stickstoff, Sublimation oder Umkristallisation aus absoluten, mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln gereinigt.

7.3 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Benzol

Zu einer aus 385,0 mg (0,876 mMol) Hg_2F_2 und 298,0 mg (1,752 mMol) AsF_5 frisch bereiteten Lösung von 0,876 mMol Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in 20 ml flüssigem SO_2 wird bei -20° unter Rühren mit einem teflonüberzogenen Rührmagneten absolutes, stickstoff-gesättigtes Benzol im Überschuß zugetropft. Das in SO_2 mit gelber Farbe lösliche Benzol ruft beim Eintropfen in die quecksilberhaltige Lösung eine Farbvertiefung hervor. Nach beendeter Zugabe trübt sich die Lösung und eine geringe Menge einer blaßgelber Festsubstanz fällt aus. Dieser Niederschlag vermehrt sich beim Abdampfen des Lösungsmittels. Er wird unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit einer G3-Fritte abgetrennt und an der Vakuumpumpe von SO_2 und überschüssigem Benzol befreit.

Die sehr empfindliche Substanz zer-
setzt sich rasch an der Luft und
mit Feuchtigkeit. Sie kann nur unter
Stickstoff gehandhabt werden.

Raman-und IR-Spektrum des $(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_6))(\text{AsF}_6)_2$



Die Ausbeute beträgt 74%

Analysenergebnisse in %:

Ber.: C 8,41 H 0,70 Hg 46,81 AsF₆ 44,07

Gef.: C 8,78 H 0,64 Hg 47,60 AsF₆ 42,02

MG: 857,01

7.3.1 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Naphthalin

Zu einer aus 263 mg (0,599 mmol) Diquecksilber(I)-difluorid und Arsenpentafluorid bereiteten Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in 20 ml flüssigem SO₂ wird bei -15⁰ eine äquimolare Menge (71,6 mg) frisch sublimiertes Naphthalin, gelöst in wenigen ml fl. SO₂, tropfenweise zugegeben. Das sich gelb lösende Naphthalin bewirkt beim Zutropfen zu der quecksilberhaltigen Lösung eine starke Vertiefung der Farbe nach orange. Nachdem ein Teil der Naphthalinlösung zugetropft ist, fällt bereits ein kräftig gelb gefärbter Feststoff aus.

Dieser wird unter Stickstoff mit einer G3-Fritte vom Lösungsmittel abgetrennt, mehrfach mit wenigen ml fl. SO₂ gewaschen und zwei Stunden am Ölpumpenvakuum belassen.

Die Ausbeute beträgt 86%

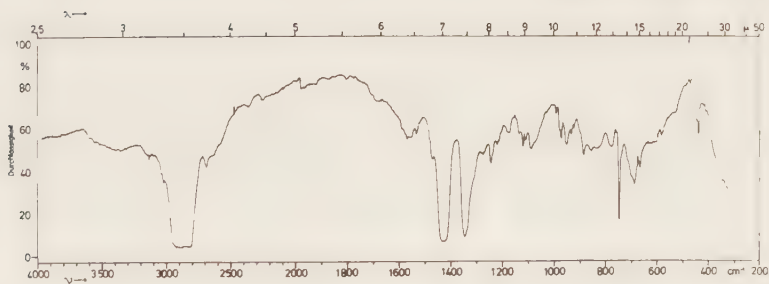
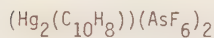
Analysenergebnisse in %:

Ber.: C 13,24 H 0,88 Hg 44,23 AsF₆ 41,64

Gef.: C 13,79 H 0,93 Hg 43,00 AsF₆ 42,20

MG: 907,09

Raman- und IR-Spektrum des



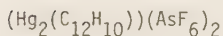
Die Substanz ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit.
 Beim Waschen mit absolutem Diethylether färbt sie sich weiß.
 Eine Analyse des gewaschenen Produktes ergab einen Kohlenstoff-
 gehalt von 6,16%, Wasserstoff 0,65%. Für ein Diethyletheraddukt
 würden die berechneten C- und H-Werte 5,63 und 1,10% betragen.

Das Ramanspektrum dieser Substanz konnte nicht angefertigt werden, da im Laserstrahl Zersetzung erfolgte. Auch die Analysenwerte für Quecksilber und AsF_6^- konnten nur ungenügend einem Diethyl-etheraddukt zugeordnet werden.

7.3.2 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Acenaphthen

Aus einer Suspension von 230,0 mg Hg_2F_2 (0,524 mMol) in 20 ml flüssigem SO_2 wird durch Einleiten von Arsenpentafluorid eine Lösung von 0,524 mMol $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ bereitet. Dazu wird tropfenweise eine Lösung von 150,0 mg Acenaphthen (0,973 mMol) in 5 ml flüssigem SO_2 zugegeben. Es entsteht eine rot-orange gefärbte Lösung, aus der sich beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein bräunlicher Rückstand isolieren läßt. Beim Versuch, diesen Rückstand mit absolutem Ether zu waschen, verfärbt sich dieser rot und zerfällt dann rasch zu einer graugrünen Masse. Nimmt man anstelle des Ethers absolutes n-Hexan, so läßt sich der Rückstand auswaschen, ohne daß Zersetzung eintritt. Man erhält eine reingelbe Verbindung.

Die Ausbeute beträgt 64%



Analysenergebnisse in %

Ber.: C 15,44 H 1,07 Hg 42,99 AsF_6 40,48

Gef.: C 15,32 H 1,44 Hg 42,50 AsF_6 37,60

MG: 933,25

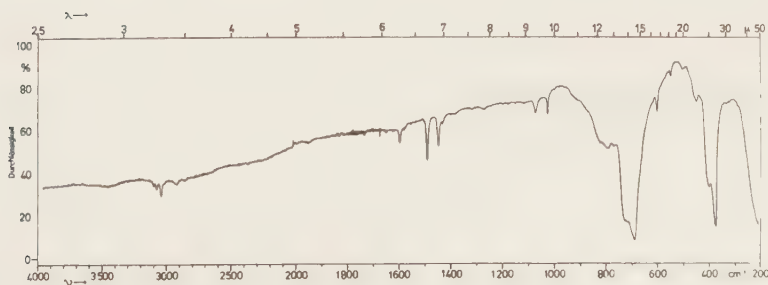
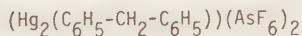
Diese Substanz zersetzte sich bereits bei 8 mW Leistung des Lasers.

7.3.3 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylmethan

Aus 976 mg (2,22 mMol) Diquecksilber(I)-difluorid wird in 20 ml flüssigem Schwefeldioxid bei -20° durch Einleiten von Arsenpentafluorid eine Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) hergestellt. Zu dieser Lösung werden 373 mg (2,22 mMol) reines, gut getrocknetes Diphenylmethan, gelöst in 10 ml fl. SO_2 , zugetropft. Die gelbe Farbe der Diphenylmethanolösung vertieft sich dabei und es fällt sogleich ein gelber Feststoff aus. Er ist in SO_2 schwerlöslich, da nach dem Abtrennen des Niederschlags und weiterem Einengen der Lösung praktisch kein Rückstand mehr bleibt. Das Diphenylmethanaddukt wird in einer gekühlten Fritte mit wenig flüssigem SO_2 gewaschen, anschließend am Ölpumpenvakuum von anhaftendem SO_2 befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.



Raman- und IR-Spektrum des



Die Ausbeute beträgt 94%

Analysenergebnisse in %

Ber.: C 16,73 H 1,28 Hg 42,35 AsF₆ 39,88

Gef.: C 17,14 H 1,67 Hg 41,58 AsF₆ 36,50

MG : 947,14

7.3.4 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Fluoren

477 mg (1,08 mMol) Diquecksilber(I)-difluorid werden in 20 ml flüssigem Schwefeldioxid bei -20⁰ suspendiert und durch Umsetzen mit Arsenpentafluorid in Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) überführt. Eine Lösung von 180 mg (1,08 mMol) Fluoren in 10 ml fl. SO₂ wird bereitet und langsam zu der quecksilberhaltigen Lösung zugegeben. Eine geringe Farbvertiefung ist zu beobachten. Nach einigen Minuten trübt sich die Lösung und eine geringe Menge eines gelben Niederschlags fällt aus. Über Nacht nimmt die Ausfällung zu und der Überstand zeigt eine grünliche Färbung. Ein maisgelber Feststoff kann isoliert werden. An Luft oder mit Wasser zersetzt er sich sofort. Er wird mit wenig absolutem n-Hexan gewaschen und nach dem Befreien von flüchtigen Stoffen am Vakuum unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Ausbeute betrug 81%

Analysenergebnisse in %

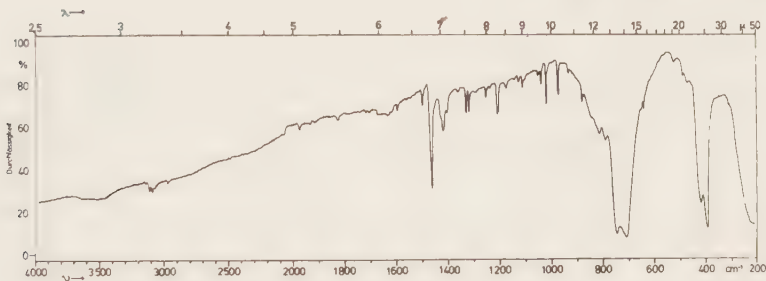
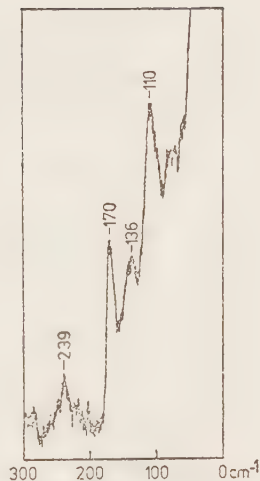
Ber.: C 16,52 H 1,06 Hg 42,45 AsF₆ 39,97

Gef.: C 17,29 H 1,18 Hg 41,18 AsF₆ 40,03

MG : 945,12

Raman- und IR-Spektrum des

(Hg₂(C₁₃H₁₀))(AsF₆)₂



7.4 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) mit Benzol

420,0 mg (0,956 mmol) Hg₂F₂ läßt man in 30 ml flüssigem Schwefeldioxid bei -20⁰ mit PF₅ reagieren, bis eine klare Lösung entsteht. Durch diese bläst man etwa 10 Minuten lang einen lebhaften Stickstoffstrom, um überschüssiges PF₅ zu entfernen. Unter fortwährendem Rühren der Lösung werden portionsweise insgesamt 15 ml Benzol (absolut, N₂-gesättigt) zugesetzt. Gegen Ende der Zugabe fällt

ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und am Ölpumpenvakuum von SO_2 und überschüssigem Benzol befreit. An Luft tritt sehr schnell eine Veränderung der Substanz ein. Sie wird erst weiß, dann grau-schwarz.

Die Ausbeute betrug 61 %

Analysenergebnisse in %

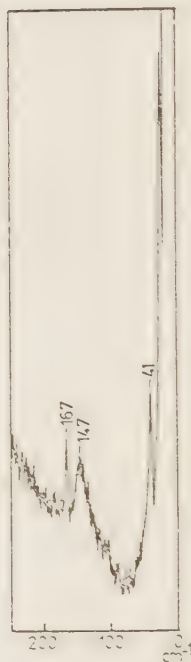
Ber.: C 16,99 H 1,42 Hg 47,35 PF_6 34,22

Gef.: C 19,24 H 1,69 Hg 46,10 PF_6 33,50

MG : 847,36

Ramanspektrum des

$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2)(\text{PF}_6)_2$



7.4.1 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat mit Naphthalin

Analog der in 7.4 beschriebenen Methode wird aus 380,0 mg Hg_2F_2 (0,947 mmol) mit PF_5 eine Lösung von $\text{Hg}_2(\text{PF}_6)_2$ in fl. SO_2 bereitet. Aus einer aufgesetzten gekühlten Fritte tropft man eine Lösung von 385 mg Naphthalin (3,00 mmol) in 5 ml fl. SO_2 zu der quecksilberhaltigen Lösung zu. Es entsteht eine gelbe Lösung,

aus der erst kurz vor dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels die Ausfällung eines gelben Festkörpers erfolgt. Bei 60° kann überschüssiges Naphthalin im Vakuum absublimiert werden. Das Produkt wird mit wenig n-Hexan gewaschen.

Die Ausbeute betrug 82 %

Analysenergebnisse in %

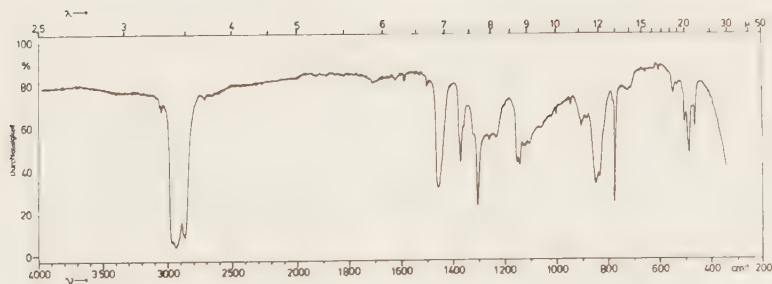
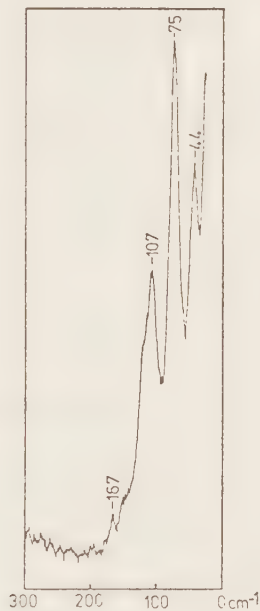
Ber.: C 25,35 H 1,69 Hg 42,34 PF₆ 30,70

Gef.: C 24,62 H 1,53 Hg 42,70 PF₆ 28,00

MG : 947,44

Raman-und IR-Spektrum des

(Hg₂(C₁₀H₈)₂)(PF₆)₂



7.5 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Carbazol (9-Azafluoren)

Eine Lösung von 200 mg Carbazol (1,23 mmol) in 10 ml fl. SO_2 wird aus einer gekühlten Fritte zu einer frisch bereiteten Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) (aus 404 mg Hg_2F_2 (0,920 mmol) und AsF_5 hergestellt) in 20 ml fl. Schwefeldioxid zugetropft. Aus der gelben Lösung fällt rasch ein gelber Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird durch eine Fritte abgesaugt und der Rückstand mit wenig fl. SO_2 gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Substanz färbt sich nach einigen Tagen dunkler und nimmt schließlich eine blaue Farbe an.

Die Ausbeute beträgt 79%

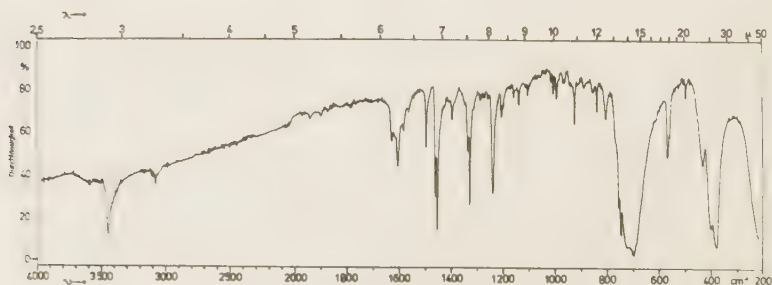
Analysenergebnisse in %

Ber.: C 15,23 H 0,91 N 1,48 Hg 42,42 AsF_6 39,90

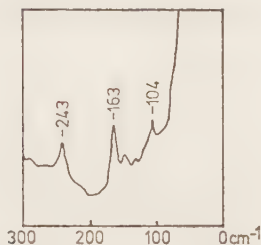
Gef.: C 16,30 H 1,31 N 1,48 Hg 40,03 AsF_6 39,80

MG : 946,2

IR-Spektrum des $(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}))(\text{AsF}_6)_2$



Raman-Spektrum des
 $(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}))(\text{AsF}_6)_2$



7.5.1 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)
mit Pyrazin

Aus 779 mg Hg_2F_2 (1,78 mmol) und 603 mg Arsenpentafluorid (3,55 mmol) wird in 30 ml fl. SO_2 eine Lösung von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ zubereitet. Es bleibt ein geringer Rückstand von Hg_2F_2 .

Zu der farblosen Lösung werden 180 mg Pyrazin (1,83 mmol), gelöst in wenigen ml fl. SO_2 , zugegeben. Bei der Reaktion färbt sich die Lösung dunkel. Es läßt sich beim Einengen ein weißer Rückstand isolieren, der sich an Luft sofort schwarz färbt.

Die Ausbeute beträgt 46%

Analysenergebnisse für das $(\text{Hg}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2))(\text{AsF}_6)_2$ in %

Ber.: C 5,59 H 0,46 N 3,26 Hg 46,69 AsF_6 43,98

Gef.: C 4,88 H 0,32 N 2,48 Hg 45,50 AsF_6 38,70

MG : 859,05

7.5.2 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Acridin

Zu einer aus 436,0 mg Hg_2F_2 (0,993 mMol) und Arsenpentafluorid in 20 ml flüssigem Schwefeldioxid bereiteten Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) werden 196,0 mg Acridin (0,993mMol), gelöst in 10 ml fl. SO_2 , bei -20° zugetropft. An der Eintropfstelle fällt ein gelber Feststoff aus, der sich beim Rühren wieder auflöst. Gegen Ende der Zugabe bleibt ein gewisser Anteil eines ungelösten Addukts zurück. Durch Einengen der SO_2 -Lösung kann die Ausfällung vermehrt werden. Der Feststoff wird abgesaugt und in einer gekühlten Fritte mit wenig fl. SO_2 gewaschen. Zurück bleibt ein gelber Feststoff, der an der Vakuumpumpe vom Lösungsmittel befreit wird.

Die Ausbeute beträgt 31%

Analysenergebnisse für das $(\text{Hg}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2)(\text{AsF}_6)_2$ in %

Ber.: C 27,45 H 1,58 N 2,46 Hg 35,28 AsF_6 33,20

Gef.: C 24,43 H 1,50 N 2,41 Hg 36,41 AsF_6 34,52

MG : 1137,2

7.6 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylether

Eine Suspension von 582 mg Hg_2F_2 (1,32 mmol) in fl. SO_2 wird bis zur Auflösung des Hg_2F_2 mit Arsenpentafluorid umgesetzt. Die klare Lösung wird mit 225 mg (1,33 mmol) Diphenylether versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung. Das SO_2 wird abdestilliert bis nur noch etwa 5 ml übrig bleiben. Auch nach nochmaligem Zusatz von weiteren 225 mg Diphenylether erfolgt keine Ausfällung eines Feststoffes. Das Lösungsmittel wird nun vollständig entfernt und der Rückstand in der Soxhlet-Apparatur mit absolutem, stickstoff-gesättigtem n-Hexan gereinigt.

Die Ausbeute beträgt 93%

Analysenergebnisse für das

$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5))(\text{AsF}_6)_2$ in %

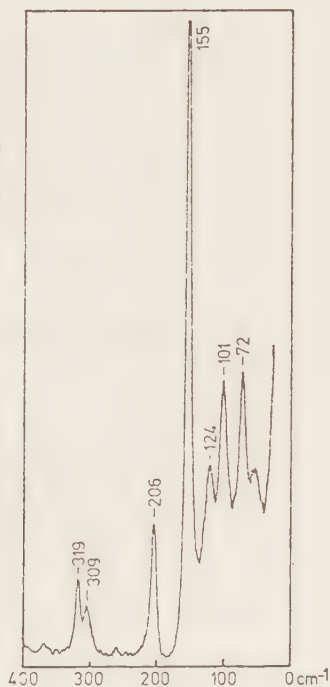
Ber.: C 15,18 H 1,05 Hg 42,27 AsF_6 39,79

Gef.: C 14,94 H 1,00 Hg 41,94 AsF_6 38,03

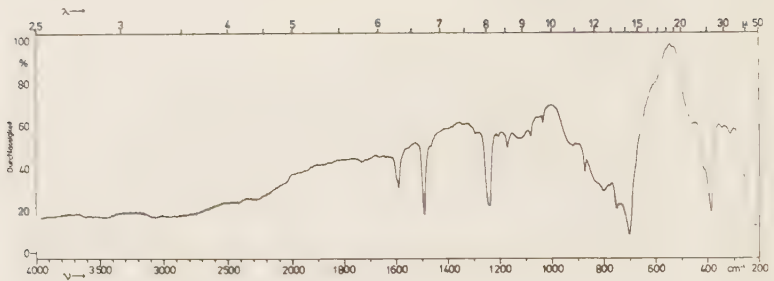
MG : 949,11

Ramanspektrum des

$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5))(\text{AsF}_6)_2$



IR-Spektrum

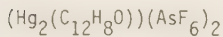


7.6.1 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzofuran (9-Oxafluoren)

Aus 360 mg Hg_2F_2 (0,820 mmol) und Arsenpentafluorid wird in 25 ml flüssigem SO_2 $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ dargestellt. Man gibt eine Lösung von 140 mg (0,830 mmol) Dibenzofuran in 10 ml fl. SO_2 zu. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der sich durch Einengen der Lösung vermehren läßt. Das Produkt wird abgetrennt und am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wird unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Ausbeute beträgt 63 %

Analysenergebnisse für das

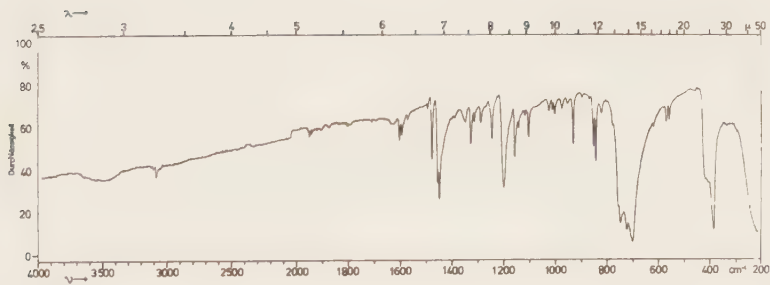
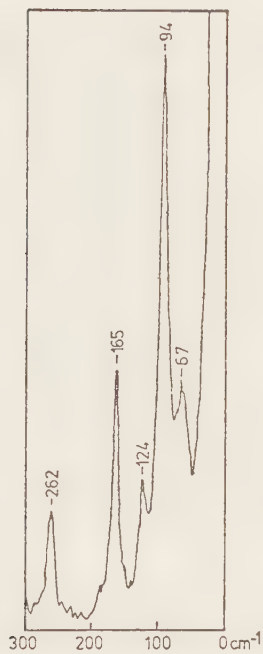
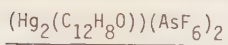


Ber.: C 15,22 H 0,85 Hg 42,36 AsF_6 39,88

Gef.: C 13,95 H 1,46 Hg 41,81 AsF_6 38,36

MG : 947,10

Raman- und IR-Spektrum des

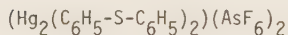


7.7 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Diphenylthioether

Aus 320,0 mg Hg_2F_2 (0,792 mmol) wird durch Zusatz von Arsenpentafluorid in 30 ml fl. SO_2 eine Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung wird frisch destillierter Diphenylthioether portionsweise bis zum 4-molaren Überschuß (550 mg) zugegeben. Dabei erfolgt keine Ausfällung eines Produktes. Erst wenn das Lösungsmittel fast völlig entfernt ist, scheidet sich eine gelbe Substanz ab. Durch mehrstündiges Extrahieren des Rückstandes mit n-Hexan in der Soxhlet-Apparatur gewinnt man ein fahlgelbes Produkt.

Die Ausbeute beträgt 91%

Analysenergebnisse für das

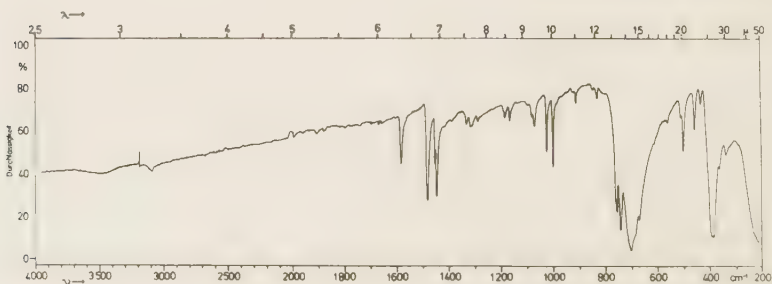


Ber.: C 25,03 H 1,74 Hg 34,84 AsF_6 32,80

Gef.: C 25,41 H 1,63 Hg 33,83 AsF_6 34,12

MG :1151,46

Raman- und IR-Spektrum



7.7.1 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzylthioether (1,3-Diphenyl-2-Thiapropan)

Zu einer Lösung von 0,751 mMol Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V), welche aus 330,0 mg Hg_2F_2 (0,751 mMol) durch Umsetzen mit Arsenpentafluorid in 25 ml fl. SO_2 bereitet wurde, werden 322,0 mg (1,502 mMol) Dibenzylthioether in 10 ml fl. SO_2 langsam zugetropft. Vorübergehend tritt eine milchigweiße Trübung auf. Wenig später fällt eine geringe Menge eines sich klumpenden Niederschlags aus, der abgetrennt und einer Analyse unterworfen wird. Aus dem bräunlichen Filtrat kann, nachdem etwa die Hälfte des Lösungsmittels abgezogen ist, eine beigefarbene, fast weiße Substanz gewonnen werden.

Während das zuerst ausgefallene Produkt nur einen geringen Kohlenstoffgehalt aufweist und zudem eine sinnvolle Zuordnung der gefundenen Werte für Quecksilber und das Hexafluoroarsenat-Anion nicht möglich ist, zeigen die Analysenergebnisse für das aus der Lösung gewonnene Produkt, das mit n-Hexan gewaschen wird, die für ein Hg_2^{2+} : Ligand = 1:2-Verhältnis errechneten Werte.

Die Ausbeute beträgt 59%

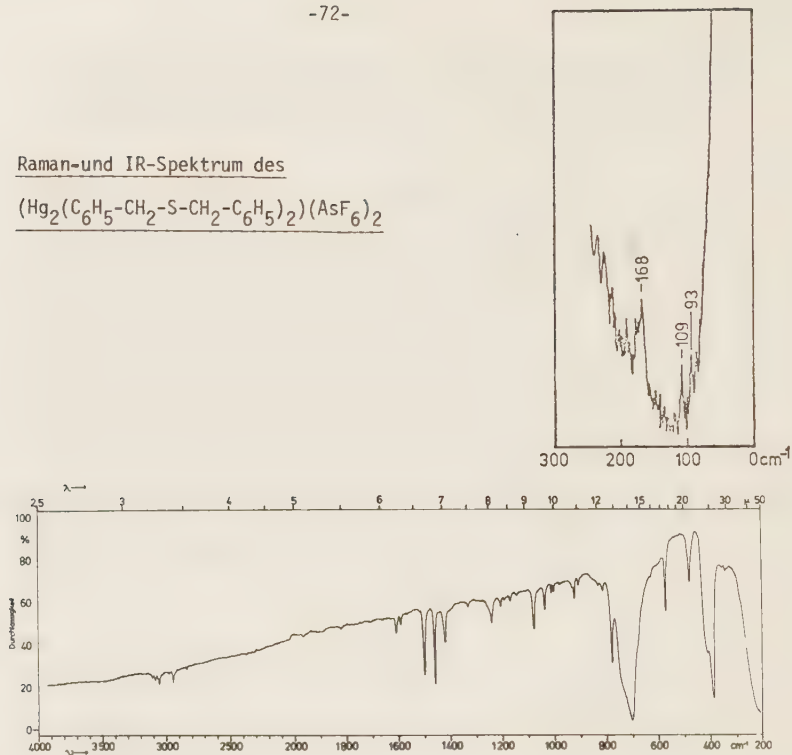
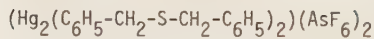
Analysenergebnisse für das $(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_2)(\text{AsF}_6)_2$ in %

Ber.: C 27,85 H 2,32 Hg 33,22 AsF_6 31,28

Gef.: C 27,96 H 2,35 Hg 33,60 AsF_6 30,09

MG : 1207,56

Raman- und IR-Spektrum des



7.7.2 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V)

mit 1,5-Diphenyl-3-Thiapentan

Aus 677 mg Hg_2F_2 (1,542 mmol) und 524 mg AsF_5 (3,08 mmol) wird eine Lösung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) in 30 ml fl. SO_2 bei -20° bereitet. Zu der Lösung werden 747 mg 1,5-Diphenyl-3-Thiapentan (3,08 mmol) in 10 ml fl. SO_2 zugetropft. Am Anfang entsteht ein sich schnell wieder auflösender, blaßgelber Niederschlag. Nach der Zugabe der gesamten Ligandenmenge stellt sich eine leicht gelbe Färbung der klaren Lösung ein. Beim

Stehen über Nacht scheidet sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages ab, der abgetrennt wird. Das SO_2 wird abdestilliert, bis nur noch wenige ml vorhanden sind. Der dabei ausfallende Feststoff wird isoliert, in eine Extraktionshülse überführt und 6 Stunden mit n-Hexan extrahiert. Zurück bleibt ein blasser, leicht beigefarbener Feststoff.

Die Ausbeute beträgt 79%

Analysenergebnisse für das

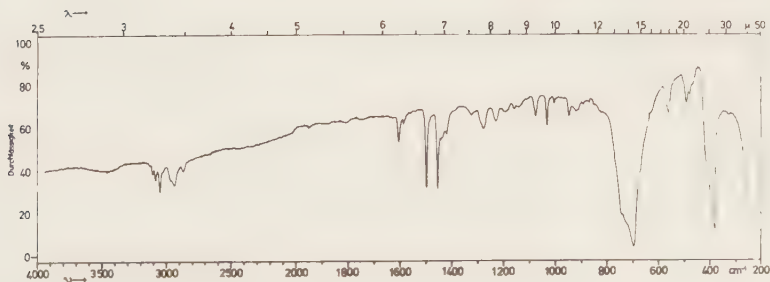
$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{AsF}_6)_2$ in %

Ber.: C 30,41 H 2,85 Hg 31,75 AsF_6 29,89

Gef.: C 30,18 H 3,05 Hg 28,43 AsF_6 29,80

MG : 1263,66

Raman-und IR-Spektrum



7.7.3 Umsetzung von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Dibenzothiophen (9-Thiafluoren)

Zu einer aus 365,0 mg Hg_2F_2 (0,831 mMol) und Arsenpentafluorid bereiteten Lösung von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in 30 ml fl. SO_2 bei -20° wird eine Lösung von 300 mg (1,628 mMol) Dibenzothiophen in wenig fl. SO_2 zugetropft. Eine Vertiefung der gelben Farbe erfolgt und ein gelber Feststoff fällt aus. Dieser wird abgerittet, mit wenig fl. SO_2 gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 86%

Analysenergebnisse für das $(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))(\text{AsF}_6)_2$ in %

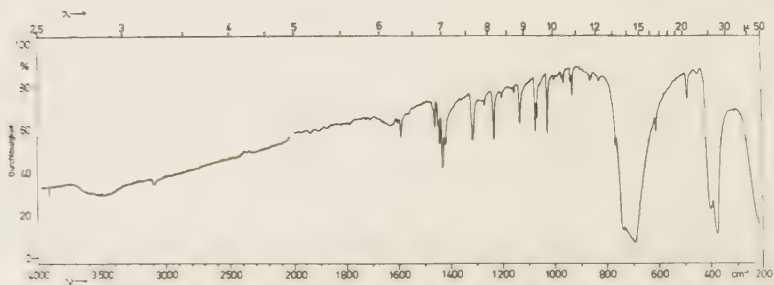
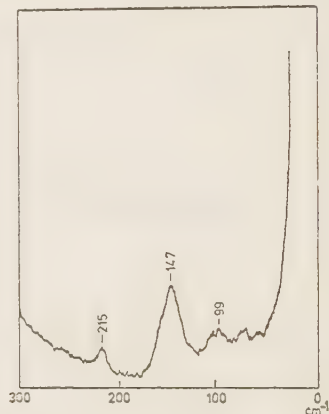
Ber.: C 14,96 H 0,83 Hg 41,60 AsF_6 39,20

Gef.: C 14,80 H 3,55 Hg 40,75 AsF_6 37,20

MG : 963,16

Raman- und IR-Spektrum des

$(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))(\text{AsF}_6)_2$



7.8 Analysenmethoden

Die C-H-N-Bestimmungen wurden nach dem Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Eine Goldpulverfalle, die das in den Verbindungen enthaltene Quecksilber binden soll, wurde zusätzlich zu den üblichen Rohrfüllungen des Analysengerätes geschaltet.

Zur Quecksilberbestimmung wurden 3 gängige Verfahren angewandt. Die Substanzen wurden, soweit sie sich in verdünnter Salpetersäure lösten, mit 10%iger NaCl-Lösung versetzt und das Diquecksilber(I)-Kation als Kalomel ausgefällt und gravimetrisch bestimmt. In anderen Fällen und zur Prüfung der Ergebnisse der gravimetrischen Analyse wurden die Substanzen mit wenig konzentrierter Salpetersäure und Perhydrol gelöst und das Quecksilber, nachdem man mit Natronlauge neutralisiert hatte, mit EDTA-Lösung komplexometrisch bestimmt (83)'. In manchen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, das Quecksilber nach der Methode von Volhard zu bestimmen. Dazu wurden die zu analysierenden Substanzen in konzentrierter Salpetersäure gelöst und das Hg_2^{2+} mit Kaliumpermanganat vollständig zu Hg^{2+} aufoxydiert. Überschüssiges Permanganat wird mit Eisen(II)-sulfat reduziert. Als Indikator bei der Titration mit Ammoniumthiocyanat in der Kälte dient Ammoniumeisen(III)-sulfat. Das Fe^{3+} bildet mit dem Thiocyanation einen sehr kräftig rotbraun gefärbten Komplex, der auftritt, wenn alles Quecksilber zu undissoziiertem $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ zusammengetreten ist.

Das Hexafluoroarsenat- und Hexafluorophosphat-Ion wird gravimetrisch mit Nitron bestimmt (84).

Die Substanz (100 - 200 mg) wird dazu einige Minuten mit verdünnter Natronlauge erhitzt und mit 2 ml Perhydrol versetzt, das anschließend völlig verkocht werden muß. Dann versetzt man mit wenig Eisessig bis zur sauren Reaktion, filtriert ab und versetzt das Filtrat unter ständigem Rühren mit 20 ml heißer, 3%iger Nitronacetatlösung. Unter fortwährendem Rühren wird die Lösung etwa 3 Stunden auf Eis gestellt, dann saugt man die Ausfällung durch einen Filtertiegel (G4) ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach. Im Filtrat prüft man durch erneute Zugabe von Nitronacetatlösung auf Vollständigkeit der Fällung. Der Tiegel mit der Fällung der Hexafluoroanionen wird eine Stunde im Trockenschrank bei 105⁰ getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsiccator zur Auswaage gebracht.

7.9. Meßverfahren

7.9.1 Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 621, im Bereich von 4000 - 200 cm⁻¹ aufgenommen. Die Substanzen wurden dabei teils als KBr-Preßlinge,

teils als Nujolsuspensionen zwischen Kör-Scheiben vermessen.
Die Proben werden wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit unter Stickstoff bereitet.

7.9.2 Laser-Raman-Spektren

Die Messungen wurden an einem Raman-Spektrometer, Modell Cary 82 der Firma VARIAN, durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte mit Ionenlasern der Firma Spectra-Physics (Kr^+ -Laser, Modell 164; Ar^+ -Laser, Modell 165).

Die Proben wurden meist als Festkörper in Glaskapillaren von ca. 1 - 2 mm Durchmesser unter Stickstoff abgefüllt und vermessen. Lösungs-Spektren verschiedener Proben wurden in eben solchen Kapillaren aufgenommen.

7.9.3 Protonen-Kernresonanz-Spektren

Die Spektren wurden an einem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Modell JNM C-60 HL, in flüssigem Schwefeldioxid bei -20° aufgenommen.

7.9.4 ^{13}C -Kernresonanz-Spektren

Die Spektren wurden an einen 100 MHz-Gerät der Firma JEOL, Modell JNM-PS-100, ^1H entkoppelt, in flüssigem Schwefeldioxid bei -30° aufgenommen.

7.9.5 Massen-Spektren

Zur Aufnahme der Massenspektren fand eine Gerät der Firma VARIAN, Mat-CH5-Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Ionenquelle und Sekundärelektronenvervielfacher, Verwendung.

7.9.6 Ultraviolett-Spektren

Die Spektren wurden an einem Beckmann DK 2A-Spektral-Photometer in Reemission von Festkörpern unter Stickstoff aufgenommen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Angestellten und Mitarbeitern des Hauses bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

IR-Spektren	Frau Simon
Raman-Spektren	Herr Dipl.Chem. K.D. Schröter
	und Herr Dipl.Chem. W. Hägler
¹ H-Kernresonanz-Spektren	Herr Dipl.Chem. P. Würstl
	und Herr Dipl.Chem. G. Landgraf
¹³ C-Kernresonanz-Spektren	Herr Dipl.Chem.Dr. M. Moll
Massenspektren	Herr Dipl.Chem. Dr. P. Merbach
Guinier-Aufnahmen und	
Photoarbeiten	Herr H. Ludwig
C,H,N-Analyse	Herr L. Bzirsky

Mein Dank gilt ebenfalls den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sowie den Glasbläsern für die schnellen und präzisen Ausführungen der für die Experimente notwendigen Apparaturen.

Bei Herrn Professor Dr. K. Geibel bedanke ich mich für die wertvolle Diskussion bei der Interpretation der Kernresonanzspektren sowie für seine freundliche Hilfsbereitschaft.

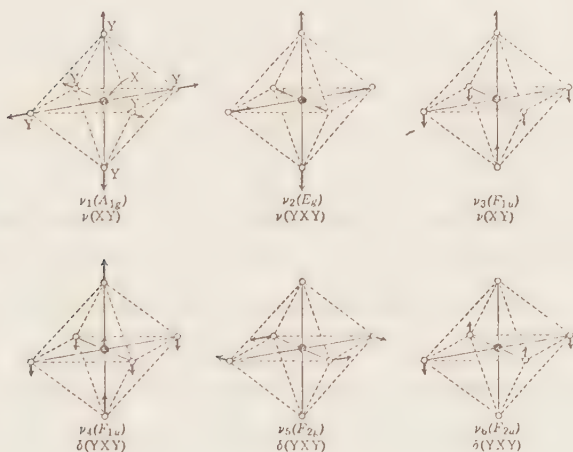
Von den erhaltenen Reaktionsprodukten aus den Umsetzungen des Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat und -dihexafluorophosphat mit organischen Liganden wurden IR-, Raman- und von 3 Verbindungen ^1H und ^{13}C - Kernresonanzspektren aufgenommen. Sie sollten dazu dienen, die erhaltenen Verbindungen zu charakterisieren und Hinweise auf die Bindung des Diquecksilber(I)-Kations an die Liganden zu geben.

8.1 IR - Spektren

Die Infrarot-Spektroskopie ermöglicht es, in vielen Fällen Aussagen über funktionelle Gruppen in organischen und anorganischen Molekülen zu machen. Dabei ist besonders der Vergleich von Ausgangsverbindung und Endprodukt von Nutzen, da sich Veränderungen in der Umgebung dieser funktionellen Gruppen in der chemischen Verschiebung charakteristischer Frequenzen bemerkbar machen. Faktoren, die beeinflussend wirken, sind Änderungen in der Molekülgeometrie (85), das Auftreten von Kopplungen von Schwingungen (86), elektronische Einflüsse der Substituenten (87) sowie das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen (88). Gittereffekte wirken sich nicht wesentlich auf die Lage der Banden aus (89), jedoch können durch Erniedrigung der Molekülsymmetrie zusätzliche Banden auftreten. Bei kompliziert gebauten Molekülen ist eine Zuordnung der großen Anzahl von Schwingungen nicht ohne weiteres möglich, so daß nur durch Vergleich einiger charakteristischer Bandenlagen Veränderungen in den Molekülen aufgezeigt werden können.

8.1.1 Das Hexafluoroarsenat(V)- und das Hexafluorophosphat(V)-Ion

Die beiden XF_6^- -Ionen ($X = \text{As}, \text{P}$) gehören den oktaedrischen Molekülen der Punktgruppe O_h an. In der folgenden Abbildung sind die 6 Grundschrwingungen eines oktaedrisch gebauten XF_6 -Moleküls aufgezeigt (90).



3 Schwingungen, die ν_1 , ν_2 und ν_5 sind Raman-aktiv, 2 Schwingungen, die ν_3 und ν_4 sind IR-aktiv, während die ν_6 sowohl Raman- als auch IR-inaktiv ist.

In den IR-Spektren der Quecksilberhexafluoroarsenat und -phosphatverbindungen konnten für die sehr intensiven Banden der ν_3 und ν_4 -Schwingung der Hexafluoroanionen folgende Werte ermittelt werden:

$\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$	ν_3	692	cm^{-1}	ν_4	377	cm^{-1}
$\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$	ν_3	695	cm^{-1}	ν_4	379	cm^{-1}
$(\text{Hg}_2 \cdot \text{nL})(\text{AsF}_6)_2$	ν_3	690-699	cm^{-1}	ν_4	375-385	cm^{-1}
$\text{Hg}_2(\text{PF}_6)_2$	ν_3	830	cm^{-1}	ν_4	550	cm^{-1}
$\text{Hg}_3(\text{PF}_6)_2$	ν_3	835	cm^{-1}	ν_4	549	cm^{-1}
$(\text{Hg}_2 \cdot \text{nL})(\text{PF}_6)_2$	ν_3	835	cm^{-1}	ν_4	549	cm^{-1}

Die Lagen der Banden sind praktisch in allen Fällen unverändert. Sie stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten für das Hexafluoroarsenat-Anion (91, 92, 93) und -phosphat-Anion (93, 94) überein. Eine Aufspaltung der ν_3 und ν_4 , die durch eine Symmetrierniedrigung nach C_{4v} in Folge einer Koordination eines Fluoratoms an das Quecksilber hervorgerufen würde (95), konnte nicht beobachtet werden. In den Spektren der Verbindungen treten in diesem Bereich die sehr starken Banden der nicht ebenen C-H-Deformationsschwingungen auf, die die Zuordnungen durch Überlagerung sehr erschweren.

8.1.2 IR-Spektren der Diquecksilber(I)-Aromatenkomplexe

Aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen in verschiedenen Bereichen für einzelne Strukturelemente signifikante Absorptionen (96)

C-H-Valenzschwingungen 3125 - 3000 cm^{-1}

Obertöne und Kombinationsschwingungen,

die Substitution anzeigen	2000 - 1650 cm^{-1}
C=C-Valenzschwingung	1600 - 1430 cm^{-1}
besonders intensiv bei	1600 cm^{-1}
C-H-Deformationsschwingungen(eben)	1300 - 950 cm^{-1}
C-H-Deformationsschwingungen (nicht eben)	900 - 650 cm^{-1}
C=C-Ringdeformationsschwingung	700 cm^{-1}

Bei der Komplexbildung werden deutliche Unterschiede in den Spektren nur in den Bereichen der C=C und C-H-Deformationsschwingungen erwartet.

Die IR-Spektren der KBr-Preßlinge von Diquecksilber(I)-Benzol- und -Naphthalinaddukten zeigen in den Bereichen der Aromatenschwingungen nur außerordentlich schwache Intensitäten. Die organische Komponente kann kaum identifiziert werden (vergleiche Silberperchlorat-Benzol-Komplex (97)). Nujolsuspensionen der Verbindungen zeigten bessere Intensitäten und durch das Auftreten neuer Banden im Bereich von 1400 - 650 cm^{-1} können Veränderungen in der Molekülsymmetrie erkannt werden. In den IR-Spektren des Diphenylmethans und des Fluorens (KBr-Preßlinge) konnte ebenfalls das Auftreten neuer Banden und Verschiebungen von Bandenlagen relativ zu den reinen Liganden beobachtet werden. Eine Zuordnung kann im Einzelnen noch nicht getroffen werden.

S.1.3 IR-Spektren der stickstoffhaltigen Diquecksilber(I)- Liganden-Komplexe

Bei Liganden, die am Stickstoff noch ein Wasserstoffatom haben, ist bei der Koordination des Diquecksilber(I)-Kations an den Stickstoff eine Verschiebung der -N-H-Valenzbande nach tieferen Wellenzahlen zu erwarten. Ebenso dürften die -N-H-Deformationsbanden eine Lageänderung erfahren. Im Diquecksilber(I)-Carbazoladdukt verändert sich die Lage der -N-H-Valenzschwingung bei 3420 cm^{-1} nicht. Unterschiede können wiederum in den Intensitäten und Lagen der Banden im Bereich von $1400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ festgestellt werden. Hieraus muß geschlossen werden, daß das Diquecksilber(I)-Kation an das π -System des Carbazols koordiniert ist. Im Falle des Diquecksilber(I)-Acridinadduktes konnte durch den Vergleich der Spektren eine Veränderung im Bereich der -C=N- und C=C-Valenzschwingung registriert werden. Es waren Intensitätsänderungen und das Auftreten zusätzlicher starker Banden bei 1580, 1610 und 1638 cm^{-1} zu erkennen. Veränderungen im Bereich von $1400 - 700\text{ cm}^{-1}$ sind ebenfalls mit einer Koordinierung des Quecksilbers an den Stickstoff vereinbar, so daß hier die Modellvorstellung einer Hg-N-Bindung zutreffen dürfte.

S.1.4 IR-Spektren der sauerstoffhaltigen Diquecksilber(I)-Liganden-Komplexe

Das Diquecksilber(I)-diphenyletheraddukt zeigt gegenüber dem Spektrum des reinen Liganden kaum Unterschiede auf. Ebenso kann im Spektrum des Dibenzofuranaddukts keine Veränderung im Bereich der C-O-Valenz-

schwingung festgestellt werden. Es tritt jedoch eine Aufspaltung der Banden bei 1590 und 1440 cm^{-1} auf.

8.1.5 IR-Spektren der schwefelhaltigen Diquecksilber(I)-Liganden-Komplexe

Die IR-Spektren der Diquecksilber(I)-thioetheraddukte zeigen hinsichtlich der Lage und Intensität der Absorptionsbanden nur geringfügige Veränderungen. Beim Diphenylthioether wird eine Aufspaltung der Banden bei 1435 und 510 cm^{-1} beobachtet. Geringe Verschiebung der $\text{-S-CH}_2\text{-}$ Schwingung im Bereich um 1250 cm^{-1} im Spektrum des Dibenzylthioetheradduktes kann als Hinweis auf eine Hg-S-Bindung gewertet werden. Die im IR sehr intensitätsschwach auftretende C-S-Streckschwingung zwischen 700 und 600 cm^{-1} kann wegen der dort sehr stark absorbierenden ν_3 der $\text{AsF}_6\text{-Anionen}$ nicht beobachtet werden.

Beim Dibenzothiophen verändern sich die Intensitäten und Lagen der Banden nicht wesentlich.

8.2 Laser-Raman-Spektren

Als wesentlich besser geeignetes Mittel, eine Komplexierung des Diquecksilber(I) -Kations aufzuzeigen, erweist sich die Raman-Spektroskopie.

Obwohl einige Diquecksilber(I)-Komplexverbindungen Zersetzungserscheinungen im Laserstrahl zeigen, kann doch in fast allen Fällen im Bereich der Quecksilber-Quecksilber-Streckschwingung eine meist sehr starke Bande gefunden werden. Für das reine Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) wird die sowohl in Lösung als auch im Festkörper auftretende starke Bande bei 180 cm^{-1} der $\nu_{\text{Hg-Hg}}$ zugeordnet. Dieser Wert stimmt mit dem in der Literatur (51) angegebenen überein. Für die ν_1 , ν_2 und ν_5 der Hexafluoroarsenat-anionen wurden folgende Wellenzahlen ermittelt:

$\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$	ν_1 691	ν_2 579	ν_5 374	
KAsF_6	ν_1 692	ν_2 580	ν_5 375	(91)

Die $\nu_{\text{Hg-Hg}}$ im $\text{Hg}_2(\text{PF}_6)_2$ wurde bei 167 cm^{-1} ermittelt.

Tritt eine Änderung in der Komplexierung des Hg_2^{2+} -Kations ein, so wird eine Verschiebung der $\nu_{\text{Hg-Hg}}$ nach kleineren Wellenzahlen erwartet. Der Grund dafür ist in der Ladungsübertragung von Donorligand in das σ^* -Orbital des Quecksilberions zu sehen. Eine lineare Abhängigkeit der bathochromen Verschiebung der $\nu_{\text{Hg-Hg}}$ von der Elektronendonorfähigkeit der Liganden ist jedoch nicht zu

beobachten, da wahrscheinlich Koppelungseffekte mit der Quecksilber-Ligand-Valenzschwingung auftreten. In der folgenden Tabelle sind die in den Ramanspektren der einzelnen Verbindungen auftretenden Banden im Bereich von $50 - 300 \text{ cm}^{-1}$ aufgeführt. Banden, die unterhalb von 100 cm^{-1} auftreten, dürfen den Gitterschwingungen zugerechnet werden. Viele der Verbindungen zeigen eine starke Fluoreszenz, so daß im allgemeinen die Untersuchung auf den oben angegebenen Bereich beschränkt blieb.

Die stärkste Bande, die auftritt, wird in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten (31, 32, 35, 51, 98) der $\nu_{\text{Hg-Hg}}$ zugeordnet. Sie ist zur Kennzeichnung unterstrichen. ✓

Tabelle der Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungen der Verbindungen in cm^{-1}

$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2)(\text{PF}_6)_2$	(167)	<u>147</u>	41	
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2)(\text{PF}_6)_2$	(167)	<u>107</u>	75	44
$(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2)(\text{AsF}_6)_2$	264	<u>169</u>	108	
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2)(\text{AsF}_6)_2$		<u>139</u>	122	75
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{12})_2)(\text{AsF}_6)_2$	222	<u>154</u>	80	
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10})_2)(\text{AsF}_6)_2$	239	<u>170</u>	136	110
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NH})_2)(\text{AsF}_6)_2$	243	<u>163</u>	104	
$(\text{Hg}_2((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}))(\text{AsF}_6)_2$	206	<u>155</u>	124	101
Lösung von "	208	<u>149</u>		
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}))(\text{AsF}_6)_2$	262	<u>165</u>	124	94
$(\text{Hg}_2((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2)(\text{AsF}_6)_2$		<u>137</u>	92	
Lösung von "		<u>130</u>		
$(\text{Hg}_2((\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2)(\text{AsF}_6)_2$		<u>168</u>	109	93
$(\text{Hg}_2((\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2)(\text{AsF}_6)_2$	282	<u>169</u>		
$(\text{Hg}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}))(\text{AsF}_6)_2$	215	<u>147</u>	99	

8.3. ^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Spektren

Alle dargestellten Verbindungen der Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenate und -phosphate konnten nur in Form von pulverigen Substanzen gewonnen werden. Bislang gelang es nicht, Kristalle genügender Größe darzustellen, die eine röntgenographische Untersuchung ermöglicht hätten. Um etwas mehr über die Bindung des Quecksilbers an die Liganden in den Komplexen zu erfahren, wurden von 3 gut in SO_2 löslichen Addukten ^1H - und ^{13}C -Kernresonanz-Spektren angefertigt. Vermessen wurden die Verbindungen des Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) mit Benzol, Diphenylether und Diphenylthioether. Als Lösungsmittel diente flüssiges Schwefeldioxid bei -30° . Für ^{13}C -Spektren wurde ein externer Standard von TMS und Deuteroaceton als Lock verwendet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf Seite -90- zusammengestellt.

Die chemische Verschiebung von ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzfrequenzen in aromatischen Systemen hängt eng mit der π -Elektronendichte an den jeweiligen Atomen zusammen (99). Eine Verringerung der Ladungsdichte durch ziehende Substituenten bewirkt eine Entschirmung der Kerne und eine Verschiebung der Resonanzfrequenzen nach tieferem Feld.

Das Addukt von Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) und Benzol zeigt gegenüber dem reinen Liganden eine Verschiebung der Kernresonanzsignale nach tiefem Feld auf ($\delta^{13}\text{C}$: 3,9 ppm; $\delta^1\text{H}$: 0,88 ppm). Eine Aufspaltung der Signale kann nicht beobachtet werden. Die

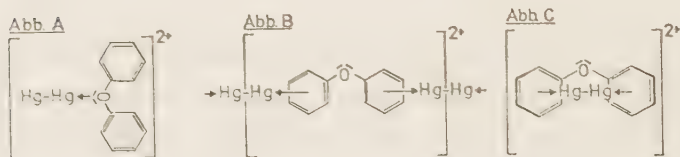
chemische Verschiebung kann nur durch eine Übertragung von Ladung aus dem aromatischen π -System auf das Hg_2^{2+} -Kation und einer damit verbundenen Entschirmung der Kerne verursacht worden sein.

Eine Bindung des Hg_2^{2+} an eine einzelne C=C-Doppelbindung in Form eines π -Komplexes, wie er bei Silber(I)- und Kupfer(I)-Aromatenkomplexen postuliert wurde (50, 100; 49), ist auszuschließen. Selbst wenn man annimmt, daß in Lösung ein rascher Austausch stattfindet, müßte dies aus dem ^{13}C -Spektrum ersichtlich sein. Im Gegensatz zu Aromaten-Metall-Carbonyl-Komplexen verschiedener Nebengruppenmetalle (101, 102) erfolgt keine Rückbindung vom Metall in das π -System der Kohlenwasserstoffe (103), die im allgemeinen eine Erhöhung der Elektronendichte und eine durch größere Abschirmung hervorgerufene chemische Verschiebung nach hohem Feld (tiefere Frequenz) bewirken müßte.

Im Diphenyletheraddukt des Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) ist ebenfalls in beiden Kernresonanzspektren eine Änderung der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen zu beobachten. Die Phenylprotonensignale spalten weiter auf und verschieben sich um 0,5 ppm nach tiefem Feld. In Übereinstimmung mit der beobachteten Entschirmung der Protonen tritt im ^{13}C -Spektrum gleichfalls eine chemische Verschiebung des substituierten Aromaten-Kohlenstoffes nach tiefem Feld auf. Eine Unterscheidung der o- und m-Kohlenstoffe kann nicht mit Sicherheit getroffen werden, doch wäre es möglich, daß eine Vertauschung der Zuordnung erforderlich ist. Nach Maciel und Natterstadt (104) sowie Spiess und Schneider (99) findet man

in monosubstituierten Benzolen für die m-Kohlenstoffe im allgemeinen nur eine Verschiebung von etwa 4 ppm relativ zu Benzol. ^{13}C -Verschiebung der m-Kohlenstoffe von Phenylgruppen bei Verbindungen der Gruppe V mit Carbonylderivaten der Nebengruppen VI - VIII zeigen gleiches Verhalten (105). Da für die Phenylkohlenstoffe lediglich 4 Signale zu beobachten sind, liegen nicht gleichzeitig freie und π -gebundene Phenylgruppen vor. Das bedeutet, da die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung $(\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O})^{2+}$ ist, daß das Quecksilber entweder an das Sauerstoffatom des Diphenylethers koordiniert ist (Abb. A), oder die beiden Phenylreste mit dem Quecksilber über π -Bindungen zu Ketten verknüpft sind (Abb. B).

Als drittes Modell käme eine Lage des Hg_2^{2+} -Kations zwischen den gewinkelt angeordneten Phenylringen in Frage (Abb. C).



Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung lassen eine Unterscheidung nicht zu, doch deuten die großen chemischen Verschiebungen im ^{13}C -Spektrum auf einen Abzug von Ladung aus dem aromatischen π -System durch direkte Koordinierung an die Phenylringe hin.

Die dritte untersuchte Verbindung, das $(\text{Hg}_2((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S})_2)(\text{AsF}_6)_2$ läßt im ^1H -Protonenkernelnresonanz-Spektrum nur eine geringe Aufspaltung der Phenylprotonen erkennen. Die chemische Verschiebung

beträgt 0,35 ppm nach tiefem Feld. Auch das ^{13}C -Spektrum liefert im Vergleich mit dem reinen Liganden ebenfalls nur geringe Verschiebung der Resonanzfrequenzen. Als bemerkenswert darf angeführt werden, daß das Cl-Signal etwas nach höherem Feld verschoben wird (2,1 ppm relativ zum freien Liganden). Dies spricht für eine größere Abschirmung und könnte auf eine Rückbindung aus den gefüllten d^{10} -Orbitalen des Hg_2^{2+} zurückzuführen sein. Es treten nur 4 Signale auf. Das bedeutet, daß alle 4 in der Molekel enthaltenen Phenylgruppen chemisch äquivalent sein müssen. Die Stöchiometrie dieser Verbindung erlaubt es nicht (außer in einer sterisch sehr ungünstigen Anordnung), daß das Hg_2^{2+} gleichzeitig an alle 4 im Molekül enthaltenen Phenylgruppen in gleicher Weise koordiniert ist. Vielmehr darf als gesichert angenommen werden, daß hier das Quecksilber eine Bindung an den Schwefel des Diphenylthioethers eingeht.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen wurden auch an einer äquimolaren SO_2 -Lösung von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ und einer Ansaverbindung, dem in 2-Stellung chloresubstituierten Dekamethylenhydrochinonether, durchgeführt.

Durch die Substitution mit Chlor kann der Phenylring nicht mehr unbehindert unter der Dekamethylenbrücke durchschwingen, sodaß eine Seite des Ringes gegen einen elektrophilen Angriff abgeschirmt wird. Für den Fall, daß das Hg_2^{2+} von zwei Seiten durch das π -System aromatischer Verbindungen koordiniert wird, wäre für diesen Fall ein Addukt der Zusammensetzung $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Ligand} = 1:2$ zu erwarten. Daneben bietet diese Ansaverbindung aber auch mit den 2 Sauerstoffatomen der Etherbrücke weitere sich als Donor anbietende Koordinationsstellen. Der Versuch, ein festes Produkt zu isolieren, gelang nicht, da nach dem Entfernen des Lösungsmittels

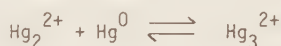
bei Reinigungsversuchen Disproportionierung des Hg_2^{2+} erfolgte.

Die Kernresonanzspektren (^1H und ^{13}C) konnten ebenfalls keinen Aufschluß über eine bestimmte Koordinierung des Hg_2^{2+} geben, da sich schon in Lösung offensichtlich Veränderungen am Liganden ergaben, die eine Auswertung unmöglich machten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde versucht, Komplexverbindungen des Triquecksilber(2/3)-dihexafluorophosphat(V) und -dihexafluoroarsenat(V) mit Donatoren darzustellen. Als Liganden kamen Sulfanilsäurefluorid, die Stickstoffheterocyclen Pyrazin und Acridin sowie die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Naphthalin und Acenaphthen zum Einsatz.

In allen Fällen jedoch erwies sich die Hg-Hg-Hg-Bindung als zu instabil, so daß die Donizität aller eingesetzten Liganden ausreichte, das Disproportionierungsgleichgewicht



nach der linken Seite der Reaktionsgleichung zu verschieben.

Wie sich in den weiteren Untersuchungen herausstellte, darf ein zusätzlicher Grund dafür darin gesehen werden, daß das Hg_2^{2+} -Kation mit diesen Liganden stabile Komplexe zu bilden vermag und somit durch Entzug von Hg_2^{2+} -Ionen zur Verschiebung des Gleichgewichtes beiträgt.

Durch die Verwendung von Schwefeldioxid als Lösungsmittel konnte ein weites Feld zur präparativen Darstellung von Diquecksilber(I)-Komplexverbindungen aufgezeigt werden. Insbesondere werden solche Verbindungen zugänglich, deren Darstellung in wäßrigem oder alko-holischem Medium daran scheitert, daß die Liganden nicht in der Lage sind, das an das Diquecksilber(I)-Kation koordinierte Wasser zu verdrängen. So ist es möglich, im flüssigen Schwefeldioxid Hg_2^{2+} - π -Komplexe mit einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen

darzustellen. Hierbei ist eine Abhängigkeit der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe vom Anion zu beobachten. Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenat(V) bildet mit Benzol und Naphthalin Addukte der Zusammensetzung $\text{Hg}_2^{2+}:\text{Ligand} = 1:1$, während das Diquecksilber(I)-dihexafluorophosphat(V) Komplexe der Zusammensetzung $\text{Hg}_2^{2+}:\text{Ligand} = 1:2$ bildet.

Durch die Einführung von Heteroatomen in die aromatischen Systeme oder von Heteroatom enthaltenden Substituenten werden miteinander konkurrierende Koordinationszentren für das Hg_2^{2+} -Kation geschaffen. Zur Unterscheidung, ob im einzelnen Fall ein π -Komplex des Hg_2^{2+} oder eine σ -Hg-Heteroatombindung vorliegt, wurden spektrometrische und analytische Untersuchungen der Verbindungen vorgenommen. Es gelang jedoch nicht in allen Fällen, eine eindeutige Zuordnung treffen zu können.

Alle reinen Diquecksilber(I)-Aromatenaddukte sind den π -Komplexen zuzuordnen. Ob es sich dabei um kettenförmige Sandwich-Strukturen oder um diskrete Gruppenstrukturen handelt, konnte nicht festgestellt werden. Sicher ist jedoch, daß das Quecksilber keine Hg-C σ -Bindung oder eine Bindung an eine einzelne C=C-Doppelbindung eingeht.

Das schwerlösliche Diquecksilber(I)-Carbazol-Addukt muß zu den π -Komplexen gerechnet werden. Als Beweis kann die unveränderte Lage der N-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum herangezogen werden. Die Komplexe mit Dibenzofuran und Dibenzothiophen müssen eben-

falls diesem Bindungstyp zugeordnet werden, da in den IR-Spektren keine Hinweise auf eine Hg-Heteroatombindung gefunden wurden.

Schwieriger ist die Einordnung des Pyrazin- und Diphenyletheradduktes. Die experimentellen Untersuchungsergebnisse erbringen keine Klärung der Frage nach der Bindung. Doch darf in Anlehnung an die Untersuchungen an den Diquecksilber(I)-dinitratkomplexen von Pyrazin und Acridin in diesen Fällen eine Bindung des Quecksilbers an den Stickstoff angenommen werden.

Dem Bindungstyp der Quecksilber-Heteroatom- σ -Bindung müssen gleichfalls die Thioetheraddukte zugezählt werden. Unterstützung findet diese Vorstellung durch die Ergebnisse der Kernresonanzspektroskopie, die sich als wertvolles Hilfsmittel zur Unterscheidung der Bindung in diesen Komplexen erwiesen hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Davies, C.G., Dean, P.A.W., Gillespie, R.J., Ummat, P.K.,
Chem. Commun., 782, (1971).
- 2 Menne, H.,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1975.
- 3 Hacke, N.,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974.
- 4 Dean, P.A.W., Ibbott, D.G., Stothers, J.B.,
Chem. Commun., 626, (1973).
- 5 Meyer, J., Schramm, G.
Z. Anorg. Allg. Chem. 24, 206, (1932).
- 6 Gut, R.,
Helv. Chim. Acta, 43, 830, (1960).
- 7 Torsi, G., Mamantov, G.,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 843, (1970).
- 8 Torsi, G., Fung, K.W., Begun, G.H., und Mamantov, G.,
Inorg. Chem., 10, 2285, (1975).
- 9 Ellison, R.D., Levy, H.A., und Fung, K.W.,
Inorg. Chem., 11, 833, (1972).
- 10 Kepert, D.L., Taylor, D., White, A.H.,
J. Chem. Soc. Dalton, 893, (1973).
- 11 Dunitz, J.D., und Orgel, L.E.,
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 2, 1, (1960).

- 12 Cutforth, B.D., Davies, C.G., Dean, P.A.W.,
Gillespie, R.J., Ireland, P.R., und Ummat, P.K.,
Inorg. Chem., 12, 1343, (1973).
- 13 Cutforth, B.D., Gillespie, R.J., und Ireland, P.R.,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 723, (1973).
- 14 Brown, J.D., Cutforth, B.D., Davies, C.G., Gillespie, R.J.,
Ireland, P.R., und Vekris, J.E.,
Can. J. Chem., 52, 791, (1974).
- 15 Cutforth, B.D., Gillespie, R.J., und Ummat, P.K.,
Rev. Chim. Min., 13, 119, (1976).
- 16 Gillespie, R.J., et al.,
Unveröffentlichte Arbeiten, zitiert in Literaturstelle 15.
- 17 Dorm, E.,
Chem. Commun., 466, (1971).
- 18 Grdenić, D.,
J. Chem. Soc. (London) 1312, (1956).
- 19 Dorm, E.,
Acta Chem. Scand., 23, 160, (1969).
- 20 Dorm, E.,
Acta Chem. Scand., 25, 1655, (1971).
- 21 Kamenar, B., und Kästner, B.,
Acta crystallogr. (Copenhagen) 29, 1666, (1973).
- 22 Brodersen, K., Hacke, N., Liehr, G.,
Z. anorg. allg. Chem. 1, 409, (1974).

- 23 Elder, R.E., Halpern, J., und J.S. Pond,
J. Amer. Chem. Soc., 89, 6877, (1967).
- 24 Brodersen, K., Liehr, G., und Rölz, W.,
Chem. Ber. 108, 3243, (1975).
- 25 Grdenić, D.
Quart. Rev. 19, 303, (1965).
- 26 Nielsen, J.W., und Baenzinger, N.C.,
Acta Cryst. 7, 277, (1954).
- 27 Duwell, E.J., und Baenzinger, N.C.,
Acta Cryst. 8, 705, (1955).
- 28 Taylor, M.J.,
Metal-to-Metal Bonded States of the Main Group Elements.
Acad. Press. London, New York, San Francisco, 1975.
- 29 Brodersen, K., und Kunkel, L.,
Chem. Ber. 91, 2698, (1958).
- 30 Kepert, D.L., Taylor, D., und White, A.H.,
Inorg. Chem. 11, 1639, (1972).
- 31 Limmer, J., Hacke, N., Brodersen, K.,
Chem. Ber. 106, 2185, (1973).
- 32 Brodersen, K., Hacke, N.,
Chem. Ber. 107, 2185, (1973).
- 33 Brodersen, K., Hacke, N., Liehr, G.,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 1, 414, (1975).

- 34 Brodersen, K., Eder, R., Menne, H.,
Chem. Ber. 109, 2762, (1976).
- 35 Dean, P.A.W., Ibbott, D.G.,
Can. J. Chem. 54, 177, (1976).
- 36 Taubmann, G.,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1976).
- 37 Potts, R.A., und Allred, A.L.,
Inorg. Chem. 5, 1066, (1966).
- 38 Brodersen, K., Eder, R.,
Chem. Ber. (im Druck).
- 39 Brodersen, K., Rölz, W.,
Chem. Ber., (im Druck).
- 40 Brodersen, K., Liehr, G., und Rosenthal, M.,
Chem. Ber. (im Druck).
- 41 Gulewitsch, W.,
Ber. 37, 1560, (1904).
- 42 Kraus, C.A.,
J. Amer. Chem. Soc. 35, 1732, (1913).
- 43 Billinge, B.H.M., Gowenlock, B.G.,
J. Chem. Soc., 1201, (1962).
- 44 Casanova, J., Rogers, H.R.,
J. Amer. Chem. Soc., 96, 1942, (1974).
- 45 Huttner, K., Knappe, S.,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 190, 27, (1930).

- 46 Turner, R.W., Amma, E.L.,
J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2411, (1966).
- 47 Allegra, G., Casagrande, G., Immirzi, A., Porri, L., und
Vitulli, G.,
J. Amer. Chem. Soc., 92, 289, (1970).
- 48 Wells, A.F.,
Structural Inorganic Chemistry,
Oxford Univ. Press, London, 890, (1962).
- 49 Turner, R.W., Amma, E.L.,
J. Amer. Chem. Soc., 88, 1877, (1966).
- 50 Griffith, E.A.H., Amma, E.L.,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5407, (1974).
- 51 Dean, P.A.W., Ibbott, D.G., Stothers, J.B.,
Can. J. Chem. ,54, 166, (1976).
- 52 Schneeweiß, R.,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, (1977).
- 53 Cotton, F.A., Wilkinson, G.,
Advanced Inorganic Chemistry, 3rd Ed.,
Interscience, New York, (1972).
- 54 Roberts, H.L.,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 11, 309, (1968).
- 55 Chemical Society Special Publication No. 17,
Stability Constants of Metal-Ion Complexes, London, (1964).
- 56 Wirth, T.H., Davidson, N.,
J. Amer. Chem. Soc., 86, 4314, (1964).

- 57 Pearson, R.G.,
J. Amer. Chem. Soc., 85, 3533, (1963).
- 58 Yamane, T., Davidson, N.,
J. Amer. Chem. Soc., 82, 2123, (1960).
- 59 Wells, A.F.,
"Structural Inorganic Chemistry", 891,
Oxford University Press, London, (1962).
- 60 Dorm, E.,
Chem. Commun. 723, (1971).
- 61 Stammreich, H., Sans, T.T.,
J. Mol. Structur (Amsterdam) 1, 55, (1967/68).
- 62 Durig, J.R., Lau, K.K., Nagarajam, G., Walker, M., Bragin, J.,
J. Chem. Phys., 50, 2130, (1969).
- 63 Kepert, D.L., Taylor, D., White, A.H.,
J. Chem. Soc. Dalton, 1658, (1973).
- 64 Grdenić, D.,
Angew. Chem. Int. Ed., 12, 435, (1973).
- 65 Arnett, E.M.,
in : Cohen, S.G., Streitwieser, A.J., und R.W. Taft:
Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. I, 223-403,
Interscience Publishers, New York-London, (1963).
- 66 Michaélis, L., Mizutani, M.,
Z. Physik. Chem., 116, 135, (1925).
- 67 Mizutani, M.,
Z. Physik. Chem., 116, 350, (1925).

- 68 Pearson, K.G.,
Science, 151, 172, (1966).
- 69 Klopman, G.,
J. Amer. Chem. Soc., 90., 223, (1968).
- 70 Jander, J., Lafrenz, Ch.,
Wasserähnliche Lösungsmittel,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 137, 1968 .
- 71 Lagowski, J.J.,
The Chemistry of Nonaqueous Solvents,
Vol. III, S. 143
Acad. Press, New York - London, 1970.
- 72 Kitching, W.,
Organometal. Chem. Rev., 3, 35, (1968).
- 73 Briegleb, G.,
"Elektronen-Donator-Komplexe"
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.
- 74 Abrahams, S.C., Robertson, J.M., White, J.G.,
Acta cryst., 2, 233, (1949).
- 75 Longuet-Higgins, H.C., Coulson, C.A.,
Trans. Faraday Soc., 43, 87, (1947).
- 76 Kepert, D.L., Taylor, D., White, A.H.,
J. Chem. Soc. Dalton, 392, (1973).
- 77 Lindh, B.,
Acta Chem. Scand., 21, 2743, (1967).
- 78 Eder, R.,
persönliche Mitteilung

- 79 Rölz, W.,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 1975
- 80 Gilman, H., und Webb, F.,
J. Amer. Chem. Soc., 71, 4062, (1949).
- 81 Faragher, W.F., Morell, J.C., und Comay, S.,
J. Amer. Chem. Soc., 51, 2774, (1929).
- 82 Köhler, K.,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 83 Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex III.
Firmenschrift der Fa. Merck, Darmstadt.
- 84 Lange, W., und Müller, E.,
Chem. Ber., 61, 799, (1928).
- 85 Halford, R.S.,
J. Chem. Phys., 24, 830, (1956).
- 86 Lord, R.C., Miller, F.A.,
Applied Spectroscopy 10, 115, (1956).
- 87 Gager, H.M., Lewis, J., und Ware, M.J.,
Chem. Commun. , 616, 1966.
- 88 Bellamy, L.J.,
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution,
2. Auflage, S. 192,
Dr.Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1966.
- 89 Finch, A., Gates, P.N., Radcliffe, K., Dickson, F.N., Bentley, F.F.,
Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy,
S. 18, Academic Press London, 1970.

- 90 Nakamoto, K.,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
2.Auflg., S. 121, Wiley-Interscience, New-York, 1970.
- 91 Qureshi, A.M., Aubke, F.,
Can. J. Chem. 48, 3117, (1970).
- 92 Qureshi, A.M., Hardin, A.H., Aubke, F.,
Can. J. Chem. 49, 816, (1971).
- 93 Begun, G.M., Rutenberg, A.C.,
Inorg. Chem., 6, 221, (1967).
- 94 Heyns, A.M., Pistorius, C.W.F.T.,
Spectrochimica Acta, 30, 99, (1974).
- 95 Bell, S.A., Lancaster, J.C., McWhinnie, W.R.,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7, 405, (1971).
- 96 Bellamy, L.J.,
The Infra-Red Spectra of Complex Molecules;
2.Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1962 .
- 97 Daasch, L.W.,
Spectrochimica Acta, 9, 726, (1959).
- 98 Goldstein, M.,
Spectrochim. Acta, 22, 1389, (1966).
- 99 Spiesecke, H., und Schneider, W.G.,
J. Chem. Phys., 35, 731, (1961).
- 100 Taylor, I.F., Hall, E.A., Amma, E.L.,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5745, (1969).

- 101 Mann, B.E.,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2012, (1973).
- 102 Bodner, G.M., und Todd, L.J.,
Inorg. Chem., 13, 360, (1974).
- 103 Salomon, R.G., Kochi, J.K.,
J. Amer. Chem. Soc., 95, 1889, (1973).
- 104 Maciel, G.E., Natterstad, J.J.,
J. Chem. Phys., 42, 2427, (1965).
- 105 Wuyts, L.F., van de Vondel, D.F., van der Kelen, G.P.,
J. of Organometallic Chem., 129, 163, (1977).
- 106 Chauhan, M.S., Still, I.W.J.,
Can. J. Chem., 53, 2880, (1975).

LEBENS LAUF

Name	Georg Friedrich B e c k
Geboren	10. August 1943 als Sohn des Bankkaufmannes Friedrich Beck und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Ballwieser.
Familienstand	Verheiratet seit dem 30.3.1972 mit der Sekretärin Christl Beck-Ferdinand, geb. Ferdinand; 16.6.75 Geburt des Sohnes Michael.
Schulen	Besuch der Volksschule in Erlangen von 1949 - 1954 Besuch des Ohm-Gymnasiums in Erlangen von 1954 - 1963 Abitur Juni 1963
Wehrdienst	Oktober 1963 - März 1965
Studium	Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander- Universität Erlangen-Nürnberg von Mai 1965 bis Juli 1974. Diplomchemiker-Vorexamen: 1969 Diplomchemiker-Hauptexamen mündlich: Oktober 1973 Diplomarbeit: November 1973 - Juli 1974 Dissertationsarbeit: August 1974 - Mai 1977
Tätigkeit	Beschäftigt am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg als Studentische Hilfskraft: 1.1.74 - 31.7.74 Wissenschaftliche Hilfskraft: 1.8.74 - 30.6.77

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990